

HESSISCHES LAGERSTÄTTENARCHIV
HEFT 5

UNTERSUCHUNGEN
AN KALISALZ-PROFILIEN
DES WERRA-GEBIETES

VON
HANS D. PFLUG
GIESSEN

MIT 1 ABBILDUNG, 1 TABELLE, 6 DIAGRAMMEN UND 4 TAFELN

HERAUSGABE UND VERTRIEB
HESSISCHES LANDESAMT FÜR BODENFORSCHUNG
WIESBADEN, LEBERBERG 9-11

WIESBADEN 1962

Hess. Lagerstättenarch.

5

50 S.

1 Abb.

1 Tab.

6 Diagr.

4 Taf.

Wiesbaden. 2. 8. 1962

HESSISCHES LAGERSTÄTTENARCHIV
HEFT 5

UNTERSUCHUNGEN
AN KALISALZ-PROFILIEN
DES WERRA-GEBIETES

VON

HANS D. PFLUG

GIESSEN

MIT 1 ABBILDUNG, 1 TABELLE, 6 DIAGRAMMEN UND 4 TAFELN

HERAUSGABE UND VERTRIEB
HESSISCHES LANDESAMT FÜR BODENFORSCHUNG
WIESBADEN, LEBERBERG 9-11

WIESBADEN 1962

Hess. Lagerstättenarch.	5	50 S.	1 Abb.	1 Tab.	6 Diagr.	4 Taf.	Wiesbaden. 2. 8. 1962
-------------------------	---	-------	--------	--------	----------	--------	-----------------------

Inhalt

Definitionen und Maße	7
Geologischer Überblick	8
Bisherige Beobachtungen über die Färbung der Salze	9
Wesen der Remissionsmessung	10
Remissionsmeßgeräte	11
Handhabung der Remissionsmessung bei Mineralien und Gesteinen	14
Der Aufbau von Flöz Hessen in den Profilen 21 und 22	15
Die natürliche Remission in den Flözprofilen, Darstellung	19
Die Fazien und ihre natürliche Remission	21
Analyse der natürlichen Fluoreszenz	23
Meßgeräte	24
Arbeitsweise	24
Darstellung und Aussagen der Fluoreszenzkurven	25
Remissionsanalyse der chemischen Bestandteile	28
Verfahren	28
Ermittlung und Darstellung der Meßwerte	30
Auswertung und Vergleiche mit den Analysenwerten	30
Reaktion auf Kalium	33
Reaktion auf Eisen	34
Reaktion auf Magnesium	35
Reaktion auf Brom	35
Reaktion auf oxydierende Substanzen	36
Reaktion nach LE ROSEN auf aromatische Verbindungen	36
Diazo-Reaktion auf kupplungsfähige Verbindungen	37
Ninhydrin-Reaktion auf Aminosäuren	37
Prüfung der Mikro-Nadelhärte	38
Verfahren	38
Auswertung der Nadeleindrücke	39
Ergebnisse der Härtemessungen	39
Vergleich der verschiedenen Meßergebnisse	41
Primäre Fazies-Merkmale in den Diagrammen	43
Zur Frage der Bildung und Umbildung	44
Erläuterungen zu den Tafeln	45
Zusammenfassung	46
Schriftenverzeichnis	48

Übersicht

Zur Erprobung neuer Methoden haben Kalisalze ihre Vor- und Nachteile. Im vorliegenden Fall überwog der Vorteil des leicht faßbaren und leicht reagierenden chemischen Stoffbestandes. Zwei vollständige Kernprofile aus dem Kaliflöz Hessen sind der Wintershall AG., hier der freundlichen Vermittlung von Dr. H. ROTH, zu verdanken, sie bilden den Hauptgegenstand der Untersuchung. Daneben standen die Bohrmehl-Proben von drei weiteren Bohrungen aus dem Flöz Hessen und von Hand entnommene Profil-Serien aus den Flözen Thüringen und Hessen zur Verfügung. Die Ergebnisse stellen der Anwendung der Photometrie in der Geologie keine ungünstige Prognose: Wesentliche spektrale Eigenschaften der Gesteine lassen sich nun schnell in Zahlen fassen. Darüber hinaus kann man nach Belieben einzelne anorganische oder organische chemische Bausteine am Gestein zu einer messbaren Reaktion zwingen. Die Bewertung der Messungen erfolgte hier vorwiegend aus geologischer Sicht. Wie sie chemisch zu beurteilen sind, ist nur von Fall zu Fall mit Rücksicht auf Objekt und Aufgabe zu entscheiden. Sicherlich gibt es an der Methodik noch manches zu verfeinern.

Was mit den vorliegenden Untersuchungen erreicht werden konnte, drückt sich in exakten, reproduzierbaren und deutbaren Meßwerten aus, als Ergebnis eines schnellen und bequemen Verfahrens.

Die aus den Meßkurven folgenden Aussagen scheinen im vernünftigen Zusammenhang mit den heutigen Vorstellungen über Bildung und Umbildung der Kalisalze zu stehen. In genetischer Hinsicht gibt es wohl kaum etwas komplizierteres als Salze, deshalb wurden weitergehende Schlüsse vermieden. Vielleicht haben wir auch in der Ausdeutung dieser zunächst etwas ungewohnten Kurven noch nicht immer ganz das richtige getroffen. Jedenfalls wurden chemische Analysen zum Vergleich herangezogen, die mikroskopischen Aufnahmen liegen von jeder einzelnen Probe vor.

Bei einigen speziellen optischen Fragen stand mir Herr Dipl. Phys. LOOF der Fa. C. ZEISS, Oberkochen, in Fragen der Lackchemie Herr Dipl. Chem. HENNIGE, Gießen, zur Seite. Schließlich ist Herrn Dr. ROTH, Kassel und Herrn Dr. AUTENRIETH, Hannover für wichtige Ratschläge zu danken.

Definitionen und Maße

- R: Remissionsgrad (diffuse Reflexion) eines Stoffes innerhalb eines bestimmten Wellenbereiches ausgedrückt in % der Remission von Magnesium-Oxyd.
- Fl: Fluoreszenz eines Stoffes innerhalb eines bestimmten Wellenbereiches ausgedrückt in Prozent der Remission von Magnesiumoxyd.
- Δ R: Differenz zwischen zwei Remissionsgraden.
- R λ -Diagramm: Die Remission wird in Abhängigkeit zur Wellenlänge dargestellt.
- RP-Diagramm: Der Remissionsgrad bestimmter Wellenbereiche wird als Kurvenzug über dem Profil dargestellt.
- Δ RP-Diagramm: Aus den Remissionsgraden zweier bestimmter Wellenbereiche werden Differenzen gebildet und diese über dem Profil dargestellt.

FlP-Diagramm:	Darstellung der Fluoreszenz bestimmter Wellenbereiche über dem Profil.
RrP-Diagramm:	Die Remissionsgrade eines über der Gesteinsoberfläche erzeugten chemischen Reaktionsproduktes werden wie beim RP-Diagramm über dem Profil abgetragen.
Rrλ-Diagramm:	Die Remissionsgrade des Reaktionsproduktes in Abhängigkeit zur Wellenlänge.
HK:	Mittlere KNOOP-Härten
1 Mikrogramm (μg)	= 10 ⁻⁶ Gramm
1 Nanometer (nm)	= 10 ⁻⁹ Meter (früher: mμ)

Geologischer Überblick

Eine stratigraphische Übersicht haben zuletzt O. AHLBORN (1953), H. Roth (1957), W. HOPPE (1958, 1960) gegeben. Man unterscheidet im Profil der Werra-Serie (=Zechstein 1):

90—120 (100) m	Oberes Werra-Steinsalz	Na 1 γ
0,5—10 m	Begleitflöz (Carnallit, Sylvinit)	
0,5—0,8 m	Steinsalz-Zwischenmittel	
2—8 (1,5—2,2) m	Flöz Hessen	K 1 H
50—70 (65) m	Mittleres Werra-Steinsalz	Na 1 β
1,5—3 und mehr (1,8) m	Flöz Thüringen	K 1 Th
70—130 (120) m	Unteres Werra-Steinsalz	Na 1 α
6—8 m	Anhydritknotenschiefer	Ca A 1
6—8 m	Zechsteinkalk	Ca 1
0,3—1 m	Kupferschiefer	T 1
1—2 m	Konglomerat	Z 1 C

Die Mächtigkeitsangaben stammen von H. ROTH (1957) und W. HOPPE (1960), die in Klammern gesetzten Daten beziehen sich auf C. DIETZ (1928) hinsichtlich seiner speziellen Feststellungen in den Grubenfeldern Herfa-Neurode.

Flöz Hessen, aus dem unsere Bohrkernstämme stammen, wird in der Schachtanlage Herfa-Neurode wegen seines geringen Kali-Gehaltes nicht abgebaut, gelegentlich aber von der tieferen Sohle von Firstbohrungen durchörtert.

Als eines der Charaktermerkmale der Werra-Salzfolge kann der beträchtliche Gehalt an toniger und dunkler organischer Substanz gelten, die sich teils im Salz diffus verteilt und diesem die graue Färbung verleiht, teils sich in Lagen von cm bis mm Stärke anreichert. Anhydrit tritt stark zurück. Diese besonderen Merkmale des Werra-Reviere, die sicherlich mit seiner Randposition am deutschen Zechsteinbecken zusammenhängen, spielen in den folgenden Untersuchungen eine Rolle (Einzelheiten bei G. RICHTER-BERNBURG 1955).

Flöz Hessen ist aus den Aufschlüssen benachbarter Grubenfelder wohlbekannt. Meist beobachtet man es in kieseritischer Ausbildung, gelegentlich und zwar gebunden an bestimmte Bereiche, auch mit Carnallit im oberen Teil des Profils. Oft setzt es über dem liegenden Halit mit scharfer Grenze ein, oberhalb der die Kieserit- und manchmal auch die Sylvingehalte schnell ansteigen.

Das „Normalprofil“ in kieseritischer Ausbildung läßt folgende Abschnitte unterscheiden:

Hangendes Steinsalz
 Tonlöser
 2 Steinsalzbänkchen
 oberes sylvinreiches Hartsalz
 mittleres sylvinarmes Hartsalz
 „Flockensalz“ (ungeschichtetes kieseritisches Hartsalz)
 „Wurmpartie“ (geschichtetes kieseritisches Hartsalz)

Gilt der hangende Löser, eine tonige, manchmal auch schwach anhydritische Bildung von Millimeter bis Zentimeter-Stärke, als Leithorizont für den oberen Abschluß des Lagers, so kennzeichnen die „Würmer“, drei Tonlagen, den Liegendabschnitt. Hierbei treten der obere und der untere Wurm kräftiger hervor und fallen durch intensive gekröseartige Fältelung auf. Das Bild wird in den einzelnen Feldesteilen durch Besonderheiten modifiziert, über die zahlreiche Beobachtungen vorliegen, vor allem von K. BECK (1912), E. SEIDL (1923), C. DIETZ (1928), G. BESSERT (1933), O. AHLBORN (1953), H. ROTH (1957). Die umfassenden Monographien von W. HOPPE (1958, 1960) erhielt ich erst nach Abschluß des Manuskriptes. Ein neuerer Vergleich der Normalprofile im Werra- und Fulda-Revier stammt von H. ROTH (1953). Über einzelne Fragen, vor allem soweit sie mit der Feinstratigraphie, mit Verarmungen und Ver-taubungen zusammenhängen, wird im folgenden noch von Fall zu Fall zu sprechen sein.

Bisherige Beobachtungen über die Färbung der Salze

Verglichen mit den Salzen anderer Reviere sind die Farben in den Werra-Profilen nicht gerade lebhaft zu nennen, so prächtig rostbraune und rote Farbtöne wie in den Fulda-Profilen kommen ausgesprochen selten vor. Soweit Farben etwas vom primären Fazieswechsel widerspiegeln, kann man sie zur Feinstratigraphie heranziehen vor allem dunkel gefärbte „Tonschnüre“, „Tonwürmer“, „Tonlöser“, die man seit altersher als zuverlässige Leitbänke kennt; das Pigment bilden wohl die höheren Ge-halte an Ton mit organischer (vorwiegend aromatisch gebundener) Substanz und Schwefeleisen. Die rötlichen Färbungen führt man meist auf hochoxydiertes Eisen zurück, schon wenige Mikrogramm pro 100 g Salz sollen eine dem Auge sichtbare Färbung bewirken (C. ELSCHNER 1923). Enthalten die rotgefärbten Partien Ton, so ist auch dieser meist gefärbt und arm an Bitumen. Oft sind die Pigmente als feine hexagonale Hämatit-Schüppchen erkennbar. F. LOTZE (1957) unterscheidet primäre und sekundäre Färbungen. Der primäre Farbwechsel soll bei mächtigen Lagern in oft charakteristischen Abfolgen ausgebildet sein, die mit grauen Tönen beginnen und nach oben ins Kalisalzlager hinein zunehmend rötlicher werden. Es wird angenommen, daß mit dem Tonschlamm eingespülte organische Substanz und auch lebende Mikro-organismen des Sedimentationsbereiches in der sauerstoffarmen Bodenatmosphäre eine Ausfällung von Schwefeleisen bewirken. Später mit wachsender Salzkonzentration, fehlenden Zuflüssen und Hemmung des organischen Lebens soll dann rot-farbiges Eisenoxyd im Sediment überhand gewinnen.

Als sekundäre Einflüsse auf die Farben führt LOTZE verfärbende Lösungen an. Neuere Untersuchungen darüber finden sich bei R. KOKORSCH (1960). Er konnte in seinem Arbeitsgebiet des Straßfurtlagers keine klaren faziellen Gesetzmäßig-

keiten in der Folge roter und grauer Sylvin-Kieserit-Halit-Bänke herausfinden. Andererseits erkennt er deutliche Spuren sekundärer Farbumstimmungen, er schreibt sie Laugen aus dem Liegenden zu, die aufgrund ihres hohen Reduktionspotentials Partien ursprünglich rot gefärbter Salze sekundär grau verfärbt haben. Die Entstehung der Rinneit-Konkretionen, die nur in reduzierendem Medium denkbar ist, soll damit zusammenhängen.

Sekundärer Natur, von den meisten Sachbearbeitern heute mit radioaktiven Vorgängen zusammengebracht, sind schließlich die mit dem Blausalz-Komplex zusammenhängenden Farberscheinungen (Literatur bei K. PRZIBRAM 1953).

Wie man sieht, kann sich die Farbe eines Salzes als ein recht kompliziertes Gemisch primärer und sekundärer Faktoren darstellen. Um diese zu entwirren, bedarf es zunächst einer objektiven Meßmethode.

Wesen der Remissionsmessung

Die Eigenfarbe eines Körpers entsteht durch selektive Absorption des Lichtes. In diesem Verhalten kommen oft wichtige stoffliche und strukturelle Eigenschaften des Körpers zum Ausdruck. Allerdings stellt sich das menschliche Auge als ein höchst unvollkommenes Werkzeug dar, die spektrale Energieverteilung der von einem Körper remittierten (d. h. diffusreflektierten) Strahlung zu erkennen und zu bewerten. Es ist schon ein bedeutender Nachteil, daß das menschliche Auge nichts vom wichtigen ultravioletten und infraroten Teil der Strahlung wahrnimmt, aber auch im sichtbaren Bereich werden ihm praktisch alle interessanten, für den betrachteten Körper charakteristische Details der spektralen Energieverteilung bei der Farbwahrnehmung unterschlagen.

Für wissenschaftliche Untersuchungen über die spektralen Eigenschaften von Stoffen ist der Begriff der Farbe in seiner üblichen Bedeutung als Farbwahrnehmung deshalb völlig nebensächlich, so interessiert auch uns in erster Linie die spektrale Energieverteilung des von der Salzprobe remittierten Lichtes wie sie in lichtelektrischen Remissionsphotometern, Spektralphotometern und ähnlichen Instrumenten ermittelt wird. Das Meßergebnis kann man als Remissionskurve in einem Diagramm darstellen, dessen Abszisse nach steigenden Wellenlängen und dessen Ordinate nach steigender Remission R geteilt ist ($R \lambda$ -Diagramm). Wer will, kann die Remissionskurve in die zugehörigen Farbwerte irgendeines Farbsystems durch Rechnung oder anhand von Tabellen umformen, d. h. den objektiven Befund der Photozelle in den subjektiven Empfindungsbereich des Menschen übersetzen. Für die vorliegenden Untersuchungen hätte man als Endergebnis tatsächlich nicht mehr als eine sehr genaue Farbmessung erreicht und dabei wichtige Aussagen der Remissionskurve verloren. Denn zu jeder Remissionskurve gehört zwar eine bestimmte Farbe, umgekehrt läßt sich die gleiche Farbe, so wie sie von allen farbtüchtigen Menschen als gleich empfunden wird, durch Licht verschiedenster spektraler Zusammensetzung erzeugen. Es ist also möglich, von der Remissionkurve eines Körpers auf dessen Farbe zu schließen, nicht aber umgekehrt.

Hierzu ein Beispiel: Im Oberdevon des Lahngebietes findet man grüngefärbte Toneisenstein-Konkretionen, deren Remissionskurve meist charakteristisch einfach in der Form einer Glockenkurve gehalten ist mit einem Maximum im Grünen bei ca. 530 nm. In dem-

selben Profil kommen feinkörnige Schalsteine von der gleichen grünen Farbe vor, d. h. sie nehmen auch bei genauester Messung denselben Platz im CIE-Farbsystem ein, wie der Toneisenstein. Die Remissionskurven dieser Schalsteine sind aber grundsätzlich anders und übrigens untereinander meist nach ähnlichem Schema aufgebaut. Im Bereiche zwischen 550—500 nm liegt meist ein tiefes Minimum, ein zweites im Orange bei 620 nm, Maxima werden häufig im Rot bei 680 nm, im Gelb bei 570 nm und im Blauviolett bei 440—460 nm entwickelt. Aus dieser komplizierten spektralen Verteilung kann sich also durch additive Mischung der Bereiche ein dem Toneisenstein äquivalentes Grün ergeben.

Man darf sich also nicht täuschen: Remissionsmessungen sind primär keine Farbmessungen, auch wenn sie oft als Grundlage der Farbmessung dienen und Remissionsgeräte zu diesem Zweck in der Industrie benutzt werden. Remissionsmessungen, wie sie im folgenden beschrieben werden, sind in ihrem Wesen spektrale Analysen einer remittierten Strahlung. Da die Remissionskurve viel mehr Aussagen über die stoffliche Eigenart eines Körpers macht, interessiert uns nur diese, nicht mehr die Farbe, d. h. die Art wie das menschliche Auge das remittierte Licht empfindet.

Remissions-Meßgeräte

Unter „Kolorimetrie“ sollte man heute allgemein den Begriff der Farbmessung verstehen, ohne irgendeine Einengung hinsichtlich Art und Zweck der Methode oder der benutzten Apparate. Von „kolorimetrischer Analyse“ spricht man, wenn man über die eigentliche Farbmessung hinaus Aufschluß über Eigenschaften der bestrahlten Substanzen gewinnen möchte oder diese Eigenschaften zur qualitativen oder quantitativen Analyse verwertet, gleichgültig ob die Messung an flüssigen oder festen Medien erfolgt.

Für unsere vorliegenden Untersuchungen an festen, reflektierenden Körpern kommen lichtelektrische Photometer infrage. Bei der Wahl des Gerätes spielen verschiedene Gesichtspunkte mit, die an einzelnen Beispielen besprochen werden sollen.

Man unterscheidet Spektral- und Filterphotometer. Spektral-Photometer erzielen die spektrale Aussonderung des Meßlichtes durch Monochromatoren, Filter-Photometer durch Lichtfilter. Auch im Meßprinzip und in der Wirkungsweise sind Unterschiede. Unter den Spektralphotometern sind Geräte mit Skalenablesung relativ preiswert, wie das ZEISS Spektralphotometer PMQ II. Hier reicht das erfaßbare Spektralgebiet vom kurzwelligen UV (200 nm) bis zum nahen Infrarot (maximal 2,5 μ m). Das Gerät entspricht allen Anforderungen der Genauigkeit, ist transportabel und eventuell auch im Meßwagen verwendbar, heute übrigens mit Selbstschreiber erhältlich.

Selbstschreibende Spektralphotometer erleichtern die Arbeit außerordentlich, sind damit aber auch doppelt bis viermal so teuer (ca. 20000 bis 50000 DM) und meist schwerer beweglich. Als universelles Gerät sei das BEKMAN DK Spectrophotometer genannt, das sich in chemischen Labors gut bewährt hat. Viele neue konstruktive Merkmale, z. B. konstante Bandbreite bei fester Spalteinstellung weist das Spectronic 505 der Fa. BAUSCH & LOMB auf. Spektralphotometer erfassen normalerweise das Gebiet vom kurzwelligen UV bis zum nahen Infrarot. Die Messung der langwelligen Infrarotspektren, zu der man wieder besondere teure Instrumente braucht, überläßt

man besser den Kristallographen, Chemikern usw., so interessant dieser Wellenbereich auch für viele Gesteine sein mag.

Im allgemeinen genügen für geologische Arbeiten sogar die Filterphotometer voll und ganz. Der Hauptunterschied, die geringere Selektivität der Filter gegenüber Monochromatoren fällt für unsere Zwecke kaum ins Gewicht, besonders wenn man sich der modernen hochselektiven Interferenzfilter bedient. Man erhält praktisch kontinuierliche Meßkurven, wenn man nur genügend Filter benutzt. Der Spectromat FS 2 der PRETOMA AG Zürich erfaßt den Bereich von 380—720 nm mit 25 Filtern. Die Spektralkurve erscheint als ganzes auf dem Schirm eines Kathodenstrahl-Oszillographen und kann auf einem Film photographisch fixiert werden. Die mittlere Halbwertsbreite der Filter wird mit 10 nm angegeben (Bandbreite vergleichbarer Spektralphotometer ca. 0,2—5 nm). Vorteilhafterweise passen auch sehr große Gesteinsproben auf den Meßtisch, was leider nicht von allen Bautypen gesagt werden kann. Das Gerät ist allerdings unbeweglich und genau so teuer wie ein großes selbstschreibendes Spektralphotometer mit UV-Teil. Als einziges Instrument besitzt es potentiometrische Steuerorgane:

25 Sätze von je 2 Drehwiderständen für Grob- und Feinregelung der Schreibhöhe des Elektronenstrahles auf dem Schirm der Oszillographenröhre ermöglichen es, die Meßwerte des Remissionsgrades einer beliebig gefärbten Probe willkürlich zu verändern. Auf diese Weise kann man z. B. einer bunten Probe für jedes Interferenzfilter von Blau bis Rot den Wert des Remissionsgrades 100 vorgeben. Dies ist vorteilhaft, wenn man die oft kleinen Differenzen einer Farbnachstellung besonders drastisch vergrößert darstellen will. Mit diesem Vorteil verbindet sich indessen der nicht unerhebliche Nachteil, daß jedem Interferenzfilter ein anderer Faktor für die Maßstabsdehnung zukommt. Daher muß eine auf diese Weise dargestellte Differenz von Filter zu Filter verschieden bewertet werden. Es wird die rechnerische Auswertung der Kurven deshalb keinesfalls vereinfacht.

Kontinuumsmessungen mit Hilfe eines Verlauf-Interferenzfilters bietet der Farbanalytator der Fa. LANGE Berlin. Gekoppelt mit Multiflexgalvanometer und Nachlaufschreiber kann die Spektralkurve (400—700 nm) automatisch auf Papierband aufgenommen werden. Die Gerätegruppe ist transportabel und auch für größere Gesteinsstücke geeignet. Das Remissionsphotometer Elrepho der Opt. Werke ZEISS wird unten noch besprochen. Wichtiger Vorteil ist die für einschlägige Instrumente unerreichte Genauigkeit und Reproduzierbarkeit, die dem besonderen Meß-System mit zwei Photozellen zu verdanken ist. Nicht hoch genug zu veranschlagen ist auch die Möglichkeit, unter der Xenon- oder der Quecksilberlampe Fluoreszenz-Analysendurchzuführen, was selbst noch nicht einmal mit allen teuren Spektralphotometern möglich ist.

Der Satz von sieben über das sichtbare Spektrum verteilten Filtern reicht im allgemeinen aus, im Filterrevolver sind aber noch vier Meßöffnungen für Sonderwünsche frei. Das Gerät wird zwar nicht selbstschreibend geliefert, für Geübte ist die Trommelablesung aber kaum zeitraubender als ein Selbstschreiber. Erfahrungsgemäß verderben subjektive Ablesefehler leicht die schöne Meßgenauigkeit, daher sollte das Gerät in der Hand ein und derselben geübten und verantwortungsbewußten Kraft bleiben, die auch die Wartung versteht.

Zum Zwecke schneller Durchführung von Serienmessungen empfiehlt der Hersteller stets die Benutzung eines Diktiergerätes, um ferner bei Durchführung der Messungen von Hilfspersonal unabhängig zu sein.

Die Probenzuführung erweist sich für größere Gesteinsstücke ungeeignet, läßt sich aber durch Eigenfertigung leicht ersetzen. Das Gerät ist bequem zu transportieren.

Vom neuen Elektrophotometer Leifo-E der opt. Werke LEITZ liegt mir bisher nur ein Prospekt und ein bemerkenswert niedriger Kostenanschlag vor.

Für viele Arbeiten genügt schon das sehr preiswerte Leukometer II der Fa. LANGE Berlin. Die Meßwerte sollen bei sorgfältiger Handhabung auf $\pm 1\%$ Remission genau reproduzierbar sein (Elrepho $\pm 0,1\%$). Das Meßverfahren ist allerdings etwas umständlicher, da öfters der Nullpunkt mit dem Weiß-Standard nachkontrolliert werden muß. Der Filter-Revolver hat nur 4 Meßöffnungen, die Filter können aber

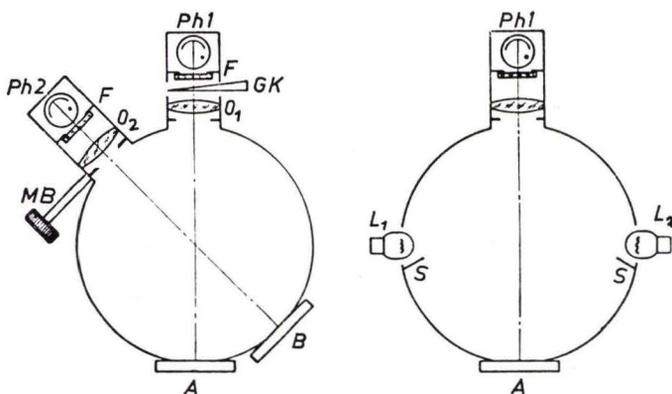


Abb. 1. Prinzip-Skizze eines lichtelektrischen Remissionsphotometers (Elrepho der opt. Werke C. Zeiss, Oberkochen).

ohne Mühe ausgewechselt werden. Als Anzeigeelement dient ein Multiflex-Galvanometer. Nach dem augenblicklichen Stand der Dinge scheint mir dieses Photometer als einziges Instrument für Aufnahmen am anstehenden Gestein geeignet zu sein. Es läßt sich leicht handhaben und mit der Meßöffnung unmittelbar auch an senkrechte Gesteinswände anlegen. Die Kabelverbindung mit dem Anzeigegerät kann beliebig lang sein, so daß die Bedienung in Ruhe ablesen und protokollieren kann. Anschluß an einen Akku ist möglich.

Dieser kurze und sicher unvollständige Überblick zeigt schon die Gesichtspunkte, die man bei der Wahl eines Gerätes zu beachten hat. Sie betreffen u. a. die Breite des erfaßbaren Spektralbereiches und die Auflösung der Spektralkurve, die zusätzlichen Anwendungsbereiche (z. B. für Fluoreszenz-Analyse), die Reproduzierbarkeit der Meßwerte, die erforderliche Meßzeit, die Anforderungen an das Meßpersonal, die Zugänglichkeit der Meßöffnung für große Proben und die Verwendungsfähigkeit im Gelände. Solange die Untersuchungsverfahren noch im Entwicklungsstadium stehen, wird man ein vielseitiges Instrument bevorzugen, während Merkmale wie höchste Genauigkeit, Automatisierung und Geländefähigkeit erst nach Ausarbeitung spezieller Verfahren Bedeutung gewinnen.

Der prinzipielle Aufbau eines lichtelektrischen Remissionsphotometers sei am Elrepho nach den Angaben des Herstellers C. ZEISS, Oberkochen erläutert (Abb. 1):

„Die zu messende Probe wird (bei A) von unten an die Öffnung (Durchmesser = 35 mm) einer ULBRICHTSchen Kugel angelegt und durch zwei Glühlampen (L_1 und L_2) indirekt über die Kugel diffus beleuchtet. Vor einer zweiten Öffnung der Kugel (bei B) befindet sich eine Weißplatte. Die beleuchtete Fläche der Probe wird durch ein Objektiv (O_1) auf die Kathode der Photozelle (Ph_1) abgebildet, so daß diese Photozelle nur das von der Probe reflektierte Licht empfängt. In analoger Weise erhält die Vergleichsphotozelle (Ph_2) nur Licht von der Vergleichsplatte (B). Vor den Zellen sind Farbfilter (F) angeordnet, die gemeinsam für beide Zellen durch einen Revolver gewechselt werden können. Die verstellbare Meßblende (MB) im Strahlengang der Vergleichszelle ist das eigentliche Meßorgan. Ihre an einer Teilung ablesbare Stellung ergibt den Meßwert. Zum Abgleich der Photoströme bei vorgegebener Blendeneinstellung dient ein Graukeil (GK) im Strahlengang der Photozelle“ (Druckschrift C. ZEISS Oberkochen 50—660 II—d).

Handhabung der Remissionsmessung bei Mineralien und Gesteinen

Voraussetzung für eine exakte Messung ist eine ebene diffus reflektierende Fläche, die die Meßöffnung des Remissionsgerätes bedeckt; normalerweise genügen Kreisflächen von 40—50 mm Durchmesser. Polierte Ebenen oder spiegelnde Kristallflächen sind ungeeignet, da im direkt reflektierten Licht die spektralen Adsorptionseigenschaften des Körpers zu wenig zur Wirkung kommen, grob angeschliffene Flächen, Sägeschnitte oder Pulverpreßlinge sind dagegen gut brauchbar.

Oberflächen von Bohrkernen lassen sich auch verwenden. Allerdings wird durch die konvexe Rundung der Fläche ein Teil des Lichtes abgelenkt und geht für die Messung verloren. Die Folge ist, daß die auf einer Zylinderwand ermittelten Remissionswerte um einen proportionalen Betrag kleiner sind gegenüber denen auf einer ebenen Fläche ermittelten. Aus diesem Grunde erhält man Relativ-Meßwerte mit Bezug auf einen ebenflächigen Remissionsstandard. Bei Messung an derart konvexen Meßoberflächen nimmt die Reproduziergenauigkeit der Meßwerte ab wegen der durch Probenform und deren Anlage an der Meßöffnung bedingten Unsicherheiten. Bei einigen Vorsichtsmaßnahmen kann man aber auch an Kernoberflächen Genauigkeiten erzielen, die anderen wenig nachstehen. Vor allem ist zu beachten, daß die Wölbung genau symmetrisch vor der Meßöffnung liegt. Wir ersetzen hierzu den serienmäßigen Probenhalter durch einen selbstgefertigten, der den Kern in einer Zwangsführung symmetrisch vor die Meßöffnung bringt. Damit kein Streulicht von außen über die Kernrundung ins Gerät dringt, hängt man Tuchblenden vor oder dämpft das Raumlicht.

Die auf Kernen gleichen Durchmessers ermittelten Werte lassen sich untereinander ohne weiteres vergleichen, gegenüber denen ebener Flächen sind sie, wie gesagt, um proportionale Beträge verschieden, was aber für die Interpretation keine entscheidende Schwierigkeiten bedeutet.

Im vorliegenden Fall lagen günstigerweise längsgeschnittene Kernhälften vor, deren Schnittfläche ohne weiteres als Meßfläche benutzt werden konnte.

Zur Meßgenauigkeit des Zeiss-Elrepho, das wir vorwiegend benutzt haben, liegen nach nunmehr 10000 Messungen an Mineralien und Gesteinen gewisse Erfahrungen vor. Die opt. Werke ZEISS selbst geben für das Elrepho an, „daß die Streuung der Meßwerte in den Schranken kleiner als $\pm 0,1\%$ liegt, wenn die Messung des gleichen

Objekts an stets derselben Meß-Stelle unter gleichen Bedingungen wiederholt wird und vorausgesetzt werden kann, daß für die Zeit der aufeinanderfolgenden Messungen das Objekt sich nicht verändert hat“.

Jedenfalls ist zu unterscheiden zwischen der Reproduziergenauigkeit als Geräteeigenschaft und der als Probeneigenschaft. Will man kleine Meßwertdifferenzen an Proben mit Sicherheit feststellen, so darf das angewendete Meßgerät nur einen Bruchteil der Streuung aufweisen, welche man als differierende Probenmerkmale nachweisen will. Man wird also stets zuerst die Streuung der Meßwerte einer Probe unter gleichen Bedingungen ermitteln, um die Qualität eines Meßgerätes zu kennzeichnen. Danach sollte man dann die Streuung der Meßwerte verschiedener Proben ermitteln, um Eigenschaften der Proben zu kennzeichnen.

Gesteine sind meistens so inhomogen, daß eine Verschiebung der Meß-Stelle um wenige Millimeter bereits Werteverstärkungen bis 1 % und mehr bewirken kann. Wir haben deshalb zunächst versucht, für größere Flächen durch Verschieben der Meß-Stellen Einzelwerte zu ermitteln und aus der Summe der Werte benachbarter Meß-Stellen den repräsentativen Mittelwert einer Kernstrecke zu ziehen. Dieses Vorgehen, bei dem die hohe Reproduziergenauigkeit verloren geht, wurde dann aber bald durch ein anderes ersetzt. Hierbei wird der Mittelpunkt der Meß-Stellen durch eine feine Bohrung markiert, diese läßt sich im Beobachtungsfenster erkennen und genau in den Schnittpunkt des Fadenkreuzes einrücken. Wenn man die Meß-Stelle später wieder exakt einstellt, kann bei Salzkernen mit einer reproduzierbaren Genauigkeit von $\pm 0,3$ % gerechnet werden, da sich die Remissionseigenschaften bei Lagerung im trockenen Raum nicht merklich ändern. Es gibt allerdings Gesteine, wie z. B. Glaukonit-Sande, die bereits während des kurzen Meßvorganges unter dem Einfluß einer Xenon-Strahlung ihre Werte laufend ändern.

Wenn die Meß-Stellen wie im vorliegenden Fall fast lückenlos übereinandergelegt sind, ist theoretisch das ganze Profil im Kontinuum mit der Genauigkeit von $\pm 0,3$ % reproduzierbar. In den graphischen Darstellungen genügt meist eine Zeichengenauigkeit von 1 %.

Der Aufbau von Flöz Hessen in den Profilen 21 und 22

In der Lageskizze im Diagramm I links oben (Seite 17) sind mit S. H. und S. N. die Schächte Herfa und Neurode des Kaliwerkes Herfa-Neurode bezeichnet. Die Streckenführung bezieht sich auf die zweite Abbausohle, von der aus Flöz Thüringen (das „Unterflöz“ der alten Nomenklatur) abgebaut wird. „Fbg 21“ und „22“ markieren die Punkte, von denen aus die Firstbohrungen in Flöz Hessen hochgebracht wurden. Die söhliche Entfernung zwischen beiden Bohrungen bemißt sich auf etwa 2,3 km.

Die erbohrten Profilsäulen im Flöz Hessen sind im Diagr. I Mitte (und in entsprechender Weise in den folgenden Diagrammen) aufgezeichnet. Daß beide in der angegebenen Weise zu verbinden sind, wird später noch im einzelnen nachgewiesen. Die in den Säulen eingeschlossenen Zahlen markieren Meßpunkte. Der Übersichtlichkeit halber wurden einige Zahlen fortgelassen. Die Meß-Stellen folgen praktisch lückenlos aufeinander: 49 Punkte auf dem ca. 1,80 m messenden Kern 21 und 71 Meßpunkte auf dem ca. 2,70 m messenden Kern 22. Eine Dezimeter-Teilung links und rechts außen an den Profilen läuft jeweils vom Liegenden zum Hangenden.

Wie bereits erwähnt, unterscheidet man nach den stratigraphischen Bezugshorizonten eine liegende „Wurmpartie“, die mit der obersten, meist kräftig ausgebildeten Wurmschnur abschließt (Profil Diagr. 1 zwischen Punkt 8 und 18) und das wesentlich mächtigere Stück zwischen oberem Wurm und hangendem Tonlöser (Profilpunkte 49—71). Die Mächtigkeit der Wurmpartie unterliegt starken Schwankungen, einmal weil die Kaliführung in unterschiedlichem Niveau einsetzen kann, die Flözbasis also keinen einheitlichen Horizont darstellt, dann aber auch, weil in der Wurmpartie Schichten fehlen können. Wir vermaßen am Profil 21 für die Wurmpartie ca. 0,3 m, am Profil 22 ca. 0,7 m einer wohlgeschichteten Folge von teils sylvinitischen und teils langbeinitischen Kieserit-Haliten. Der Hauptabschnitt zwischen oberem Wurm und Löser läßt eine Viergliederung erkennen. Das Flockensalz-Lager stößt etwa ein Dezimeter über dem oberen Wurm mit scharfer Grenze auf, mißt in beiden Profilen ca. 0,8 m und besteht vorwiegend aus einem kieseritischen Hartsalz, das kaum Schichtung verrät. Darüber beobachtet man eine gut geschichtete Folge von sylvinarmen, halitreichem Hartsalz, dann eine ähnliche Folge mit mehreren Sylvinit-Schnüren, und schließlich eine ca. 0,2 m starke Halitlage unter dem hangenden Tonlöser. Die Fünfgliederung des Flözes kommt in der Kalium-Reaktionskurve Diagr. 4, Kurvenbündel R (K) gut zum Ausdruck (Seite 32).

Die Wurmpartie gliedert sich folgendermaßen: Das tiefste Tonband (Nr. 3, rechte Säule) wird von einer Bank aus grobkristallinem Steinsalz unterlagert, darin stellenweise eingesprengt, feinkörnige Massen von Kieserit und Sylvinit. Es folgt eine Kernstrecke mit teils langbeinitischem teils sylvinitischem Kieserit-Halit bis zum Tonmittel oberhalb Nr. 15, rechte Säule. Eingelagert ist zwischen Nr. 8 und 11 eine Sylvinit-Lage, diese in Bohrung 22 ca. 1 Dezimeter stark mit einer dünnen Steinsalzlage abschließend, in Bohrung 21 auf wenige Zentimeter ausgedünnt.

Die folgenden zwei Dezimeter kieseritischen Hartsalzes fassen den oberen Wurm etwa in ihrer Mitte ein. Zwischen deren Hangendgrenze und der messerscharf aufstoßenden Flockensalzkante beobachtet man eine wenige Zentimeter schmale, merkwürdige Einlagerung, die Spuren starker tektonischer Verformung trägt. In Bohrung 22 sind Sylvinitkörner und feiner Sylvinstaub in einer tonhaltigen gekröseartig verformten Masse eingeknetet (Taf. 4 Fig. 1), in der entsprechenden Lage der Bohrung 21 scheint die Umwandlung noch wesentlich stärker zu sein (Taf. 4 Fig. 2). Die Hauptmasse besteht aus feinem Sylvinit- und Kieserit-Staub. Kornumrisse sind nur noch

Tab. 1. Gliederung und Mächtigkeiten in den Kalisalzprofilen 21, 22

Abschnitt	Profil-Meter		Mächtigkeit (m)	
	21	22	21	22
6. Tonlöser	1,89	2,73	0,02	0,03
5. 2 hangende Steinsalz-Bänkenchen	1,87	2,70	0,12	0,15
4. geschichtetes Hartsalz mit Sylvinit-Schnüren	1,75	2,55	0,25	0,35
3. geschichtetes Hartsalz ohne Sylvinit-Schnüre	1,50	2,20	0,27	0,55
2. Flockensalz	1,23	1,65	0,85	0,85
1. Wurmmasse	0,38	0,80	0,38	0,80

nebelhaft zu erkennen. Eine grobe Striierung durchschneidet die Masse und zerschert einzelne Körner zu Scheiben.

Die Flockensalz-Partie besteht aus einer fast schichtungslosen Packung großer Sylvinflocken, grobkristallin und grobblättrig in einer feinkörnigeren kieseritischen Grundmasse. Der Steinsalz-Gehalt geht hier stellenweise auf 20 % und weniger zurück.

Der Übergang zu den hangenden Hartsalzbänken vollzieht sich durch kontinuierliche Abnahme des Kieserits und Entwicklung eines Schichtungsgefüges. Drei sylvi-

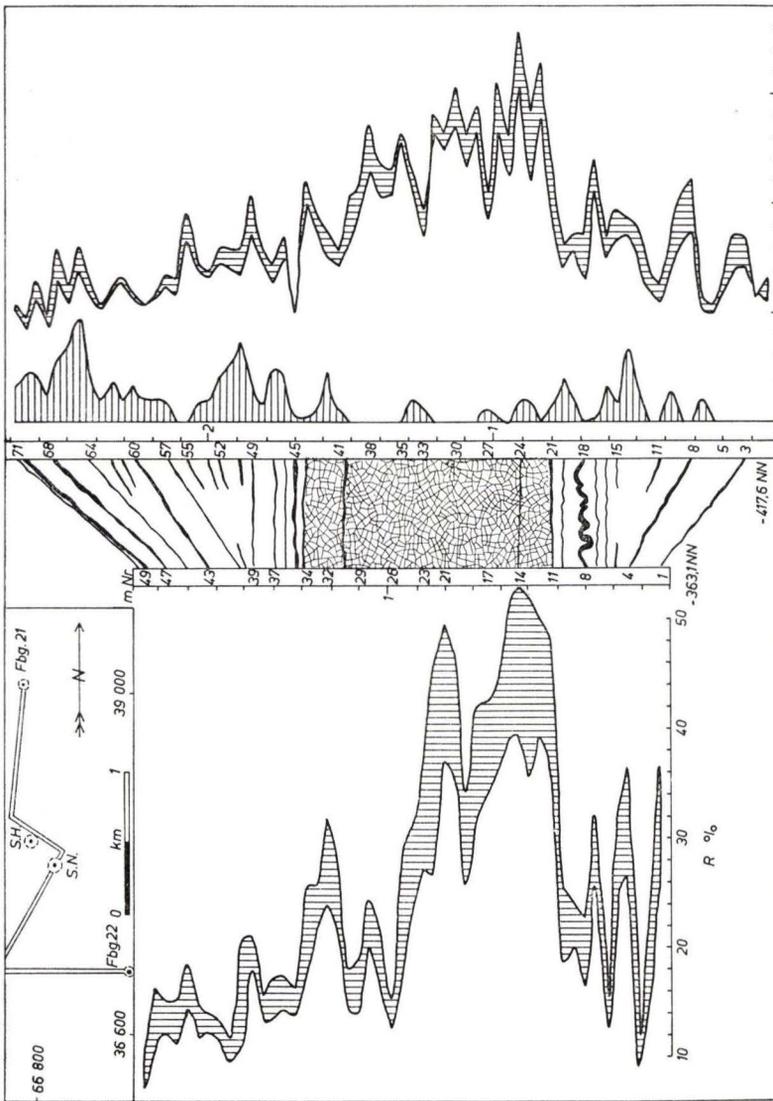


Diagramm 1. Hauptteil: Kalisalz Hessen in den Firstbohrungen 21 links und 22 rechts mit Tonbändern und Flockensalz-Lager, laufender Probe-Nr. und Meterteilung. Vertikal schraffierte Kurvenbänder: Natürliche Remission der Wellenbereiche 420 und 680 mm im Profil 21 (links) und 22 (rechts). — Horizontal schraffiert: Permeabilitäts-Kurve im Profil 22 als Maßstab der Licht-Durchlässigkeit. Schaumbild links oben: Lageskizze der Bohrpunkte Fbg. 21, Fbg. 22 im Grubenfeld Herfa Neurode. SH. = Schacht Herfa, S.N. = Schacht Neurode.

nitische Lagen zwischen Nr. 57 und 68 der Bohrung 22 sind in Bohrung 21 zu einer einzigen verschmolzen (siehe Kalium-Reaktionskurve R (K) in Diagramm 4, Seite 32).

Der Löser spaltet in drei fingerstarke Lagen auf.

Mächtigkeitsunterschiede oft über geringe Entfernungen von Metern sind charakteristisch für viele Felder des Werra-Gebietes. Die Gesetzmäßigkeiten dieser Erscheinung hat bereits H. BESSERT (1933) in seinem Schema Abb. 2, S. 18 dargestellt. Meist dünnt das Lager an lokalisierten Stellen kontinuierlich aus, verliert an Kaligehalt und steigt in diesen Verarmungs- und Vertaubungszonen, wie BESSERT regelmäßig beobachtete, mit Abnahme der Lagermächtigkeit an, „wobei das liegende Steinsalz, teilweise noch gut gebändert, empordringt“. Die Kieserit-Lagen sollen noch am längsten aushalten, bis schließlich auch sie verschwinden. Bei der Durchörterung der Vertaubungszonen konstatierte man meist rundliche Buckel oder langgestreckte Rücken von ca. 100 bis 150 m Durchmesser. Die Ränder dieser Erhebungen sind oft gekennzeichnet durch besonders große Lagermächtigkeiten und stärkere Kaligehalte, aber auch durch bizarre Falten-Bilder. BESSERT beobachtete, daß die Faltenwürfe oftmals von den Vertaubungen hinwegweisen. Oft läßt das Flockensalz Fließ-Strukturen erkennen. Schnüre von Sylvinflocken deuten auf eine von den Vertaubungszonen weggerichtete Strömung. O. AHLBORN (1955) kartierte in solchen Vertaubungszonen eine hochkomplizierte Deckenfaltung aus und stellte auch endgültig klar, was K. BECK (1912) schon angedeutet und F. BESSERT (1933) energisch vertreten hatte, daß diese Verarmungs- und Vertaubungszonen tektonische und nicht primäre Ursachen haben; es handelt sich nach AHLBORN um eine echte Sattel- und Muldentektonik. Die andere von F. FULDA (1925) geäußerte Auffassung sucht den Ursprung der Vertaubungen in primären Faziesunterschieden, eine Deutung, die bereits C. DIETZ (1928) für die kleineren lokalen Vertaubungsbezirke zurückwies, allenfalls für ausgedehntere Bereiche gelten ließ.

Eine Frage ist, wieweit die Tektonik als mittelbare oder unmittelbare Ursache auftritt. Manche sehen die unmittelbaren Ursachen für die Vertaubung in Laugenzuflüssen von außen, sozusagen als einer Begleiterscheinung der Tektonik (K. BECK 1912, S. 138, F. BESSERT 1933, S. 43, H. BORCHERT 1959, S. 107), andere allein in einer durch die Tektonik ausgelösten sich innerhalb des Lagers vollziehenden Stoffwanderung. (E. SEIDL 1923, O. AHLBORN 1955, S. 670). Aus der Sicht anderer Reviere treten für eine maßgebliche Beteiligung von Fremdlaugen an der Entstehung solcher Gebilde u. a. A. BAAR (1944), U. STORCK (1954) und R. KOKORSCH (1960) ein. W. HOPPE (1958, 1960) erkennt zwar im Werra-Gebiet den Einfluß von Laugen, hält sie aber für vorwiegend autigener Herkunft, aktiviert durch die Tektonik (Hydrometamorphose i. S. von LOTZE). Die hier geschilderten Verarmungs- und Vertaubungszonen werden in gleicher Weise auch in den Grubenfeldern Herfa-Neurode beobachtet und machen dem Abbau nicht geringe Schwierigkeiten. Auch die vorliegenden Bohrkerndeuten schon durch ihre Mächtigkeitsunterschiede auf diese Verhältnisse. Von den vorliegenden Profilen gehört Profil 21 zu einer „Sattelzone“ i. S. von AHLBORN, also zum „Verarmungsgebiet“, Profil 22 zu einer „Muldenzone“, beide allerdings nicht zu derselben Struktur, was für die folgenden Untersuchungen auch nicht wesentlich ist.

Chemische Analyse

Fbg.	KCl	NaCl	MgSO ₄	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	Sa.
21	12,1	62,7	21,7	3,0	0,5	100,0
22	14,5	63,8	20,1	0,6	0,7	99,7

Optische Analyse

Fbg.	Sylvin	Steinsalz	Kieserit	Langbeinit	Anhydrit	Sa.
21	9,5	61,5	20,2	7,8	1,0	100
22	13,5	62,4	21,5	1,7	0,9	100

Profil 21 enthält mehr Langbeinit, das ist bezeichnend für die Verarmungszonen, wie bereits BESSERT (1933/1935) im Anschluß an M. RÓZSA (1914) feststellt. Dem relativen Überschuß an Langbeinit entspricht ein relatives Defizit an Sylvin, verglichen mit Profil 22. Die „Verarmung“ drückt sich im vorliegenden Beispiel hauptsächlich als Mächtigkeitsverringerng aus.

Die natürliche Remission in den Flözprofilen, Darstellung der Remissionswerte

Das Remissionsphotometer Elrepho liefert von jeder Probe bei 7 verschiedenen Filtern Meßwerte. Diese verteilen sich folgendermaßen über das sichtbare Spektrum:

Bezeichnung	R 42	R 46	R 49	R 53	R 57	RI 62	R 68
Max. Durchlässigkeit bei λ (nm)	422	461	492	534	570	620	—
Filterschwerpunkt bei λ (nm)	426	464	495	540	577	620	681
Halbwertsbreite (nm)	37	34	30	30	30	15	57

Die Remissionswerte werden in Prozent angegeben bezogen auf die Remission von Magnesiumoxyd-Weiß. Da die Remissions-Kurve von Magnesium-Oxyd bekannt ist, können die Meßwerte mit denen anderer Geräte ohne weiteres verglichen werden.

Die Darstellung erfolgt normalerweise als $R\lambda$ -Diagramm, d. h. in einem Koordinatensystem, das auf der Abszisse nach der Wellenlänge, auf der Ordinate nach der Remission geteilt ist. Die Meßpunkte werden durch einen Linienzug verbunden. In Diagramm 2 links oben (Seite 22) sind vier Remissionskurven von Salzproben dargestellt.

Diese Darstellung wird unübersichtlich, wenn man die Remissionswerte im Profil-Zusammenhang betrachten muß. Man bedient sich dann besser einer Teilung, in der auf der Ordinate das Profil, auf der Abszissen die Remissionen abgetragen und die Meßpunkte gleicher Wellenlängen im Profil durch Linien verbunden werden (RP-Diagramm). Man erhält dann eine Kurvenschar, die praktisch alle Aussagen der Remissionskurve enthält und sich bei einiger Übung auch genau so leicht ausdeuten läßt. In vielen Fällen pflegen die Remissionswerte vom roten zum violetten Spektralbereich mehr oder weniger abzufallen; ist der Abfall steil, wird wie leicht einzusehen ist, das Band der Kurvenschar relativ breit, ist der Abfall flach, wird die Kurvenschar ge-

rafft. Hat die $R\lambda$ -Kurve Berge und Täler, so treten zwischen den RP-Kurven Überschneidungen auf. Ist das sehr häufig der Fall, so wird das RP-Kurvenband bei sieben Linien sehr unübersichtlich. Das ist in Kalisalz-Profilen mit ihren sehr mannigfaltigen Kurvenbildern der Fall. Man kann sich dann folgendermaßen helfen: Im RP-Diagramm trägt man nur die Remissionen der zwei Filterwerte 1 (für Rot = 680 nm) und 7 (für Violett = 420 nm) ein, da diese normalerweise die Außengrenzen der Kurvenschar bilden. Die vertikal schraffierten Kurvenbänder in Diagr. 1, Seite 17 werden so links von der RP-Kurve für Violett (420 nm) und rechts von der im Rot (680 nm) begrenzt. Das Kurvenband auf der linken Bildhälfte gehört zur kurzen Profilsäule 21 das auf der rechten Bildhälfte zum langen Profil 22, die Darstellung des Flözes in der Mitte zeigt, welche Kurvenstücke zusammengehören. Aus der Darstellung wird damit ersichtlich, wie sich die Remissionsverhältnisse mit dem vertikalen und mit dem horizontalen Fazieswechsel ändern.

Die natürlichen Remissionen der übrigen Filter sind der Übersichtlichkeit halber für sich in Diagr. 2, Seite 22 dargestellt. Es handelt sich hierbei um die mit 1 bis 6 bezeichneten unshraffierten Kurven. Die Art der Darstellung als \triangle RP-Kurven ist leicht zu verstehen. Zunächst ist zu beachten, daß hier nicht die Meßwerte der einzelnen Filterbereiche aufgetragen sind, sondern ihre Differenzen gegen die Remission im Violett, d. h. die Kurven 1, 2, 3 entsprechen den Differenzen (R1—R7), (R2—R7), (R3—R7) usw., wobei den Indizes 1—7 folgende Filter zuzuordnen sind:

\triangle R 1	\triangle R 2	\triangle R 3	\triangle R 4	\triangle R 5	\triangle R 6	\triangle R 7
R 68	Ri 62	R 57	R 53	R 49	R 46	R 42

Die \triangle RP-Kurven 1—6 sind weiterhin, damit sie sich nicht überschneiden und damit unübersichtlich werden, von verschiedenen Nullpunkten aus abgetragen. Die am unteren Rand eingetragenen Skalenstriche 1—6 markieren die Nullpunkte der entsprechenden RP-Kurven.

Schwankungen der \triangle RP-Kurven indizieren Unterschiede in der spektralen Energieverteilung, wie sie das menschliche Auge meist als Verfärbungen registriert. Die Beziehungen zum $R\lambda$ -Diagramm folgen aus 3 Beispielen:

1. Liegen im $R\lambda$ -Diagramm (Schaubilder links oben) alle Werte auf einer horizontalen Geraden, so liegen die entsprechenden Punkte der \triangle RP-Kurvenschar in ihren Nullpunkten. Ein solches Salz wird als farblos empfunden.
2. Liegen die Meßpunkte im $R\lambda$ -Diagramm auf einer von links nach rechts steigenden Geraden, so rücken die Punkte der \triangle RP-Kurvenschar alle nach rechts heraus, die Kurven längerer Wellenlänge stärker, die kürzerer Wellenlänge schwächer. Je steiler der Anstieg der Geraden ist, umso weiter liegt im \triangle RP-Diagramm der Wert \triangle R1 von seinem Nullpunkt entfernt. Die Ablage der \triangle R1-Kurve von ihrem Nullpunkt nach rechts ist also ein Maß für den Anstieg der $R\lambda$ -Kurve. Viele der aus solchen wie den vorliegenden Kurven resultierenden Farben werden als gelbstichig empfunden.
3. Ist die $R\lambda$ -Kurve wellig ausgebildet, dann drücken sich deren Maxima in der \triangle RP-Kurve dadurch aus, daß die links der Maxima benachbarten Kurvenscharen gespreizt, die rechts benachbarten gerafft sind. Bei Minima ist es umgekehrt.

Die Permeabilitätskurve (Seite 17, Diagr. 1, horizontalschraffiert) ist ein Maß für die Lichtdurchlässigkeit. Zur Ermittlung dieser Werte wurden die Salzkernproben einmal auf schwarzer Unterlage, dann auf der weißen Unterlage des Milchglas-Standards an die Meßöffnung des Remissions-Photometers angelegt. Ist die Salzprobe undurchlässig, so ergibt sich zwischen beiden Messungen kein Unterschied. Je nach Stärke der Durchlässigkeit wird der auf Weiß ermittelte Wert größer gegenüber dem auf schwarzer Unterlage, da im ersten Fall ein Teil des durchfallenden Lichtes vom Milchglas-Standard in den Kern zurückgeworfen wird. Hält man die Versuchsbedingungen konstant, vor allem die Dicke der durchstrahlten Salzplatte, so ist also die Differenz beider Messungen der Durchlässigkeit der Salzprobe proportional. Auf diese Weise ist die Permeabilitätskurve Diagr. 1 zustande gekommen. Eine Maßeinheit ist nicht angegeben, da nur der relative Verlauf der Kurve interessiert. Deshalb brauchen hier Einzelheiten der Versuchsbedingungen nicht weiter erörtert zu werden.

In der Permeabilitätskurve drückt sich die geringe Lichtdurchlässigkeit der Flockensalz-Partie deutlich aus. Soweit Schichten außerhalb dieses Abschnittes undurchlässig sind, tragen Ton und Bitumen, nicht aber der Kieserit die Schuld.

Die Fazien und ihre natürliche Remission

Es sei das RP-Band des Profils 22 (Diagr. 1, rechter Teil, Seite 17) betrachtet. Im Zickzack-Verlauf folgt die Kurve der Feinschichtung. In Lagen mit höheren tonig-bituminösen Anteilen wird im allgemeinen die Remission erniedrigt und die $R\lambda$ -Kurve nivelliert. Im RP-Diagramm weicht das Band nach links und wird schmal, auch im Δ RP-Diagramm weichen die Kurven nach links (Diagr. 2, Seite 22). Schichtungsgefüge wird von der photoelektrischen Zelle noch kontrastreich registriert, wenn das Auge nur eine homogene Masse erkennt.

Im Flockensalz-Lager steigen die Remissionen sprunghaft an, außerdem spreizt sich das RP-Band, d. h. das Salz wird viel heller und verfärbt sich. Schließlich ist hier die Licht-Durchlässigkeit stark erniedrigt. Mit den höheren Gehalten an Kieserit sind diese Phänomene nicht restlos zu erklären, denn ohne Flockensalz-Textur zeigen die kieserit-reichen Bänke diese Eigenarten nicht. Andere Einflüsse müssen hier noch eine Rolle spielen, denen später noch nachgegangen wird.

Der Vergleich des Muldenprofils 22 mit dem Sattelprofil 21 läßt noch einige charakteristische Unterschiede in der natürlichen Remission erkennen. Zunächst fällt die Übereinstimmung zwischen beiden Bohrungen auf, sowohl im Verlauf der RP-Bänder (Diagr. 1), wie in den Δ RP-Kurvenscharen (Diagr. 2). Zugehörige Schichten und Partien heben sich durch ähnliche Tendenzen heraus. Allerdings geht diese Übereinstimmung nicht soweit, daß man allein aus den natürlichen Remissionen beide Profile Lage für Lage eindeutig konenktieren könnte. Auch bei größter Sorgfalt und längerer Erfahrung erscheint die Gefahr von Fehlkonnexionen nicht ausgeschlossen, besonders wenn im Profil mehrere ähnliche Kurvenstücke aufeinanderfolgen und die Profile sehr ungleich mächtig sind wie im vorliegenden Fall. Jedenfalls scheint uns das nach dem heutigen Stand unserer Erfahrungen so zu sein. Immerhin geben die Kurven brauchbare stratigraphische Hinweise. Besonders interessant sind die Unterschiede zwischen beiden Profilen. Auffälligerweise übertrifft das Sattelprofil 21 in

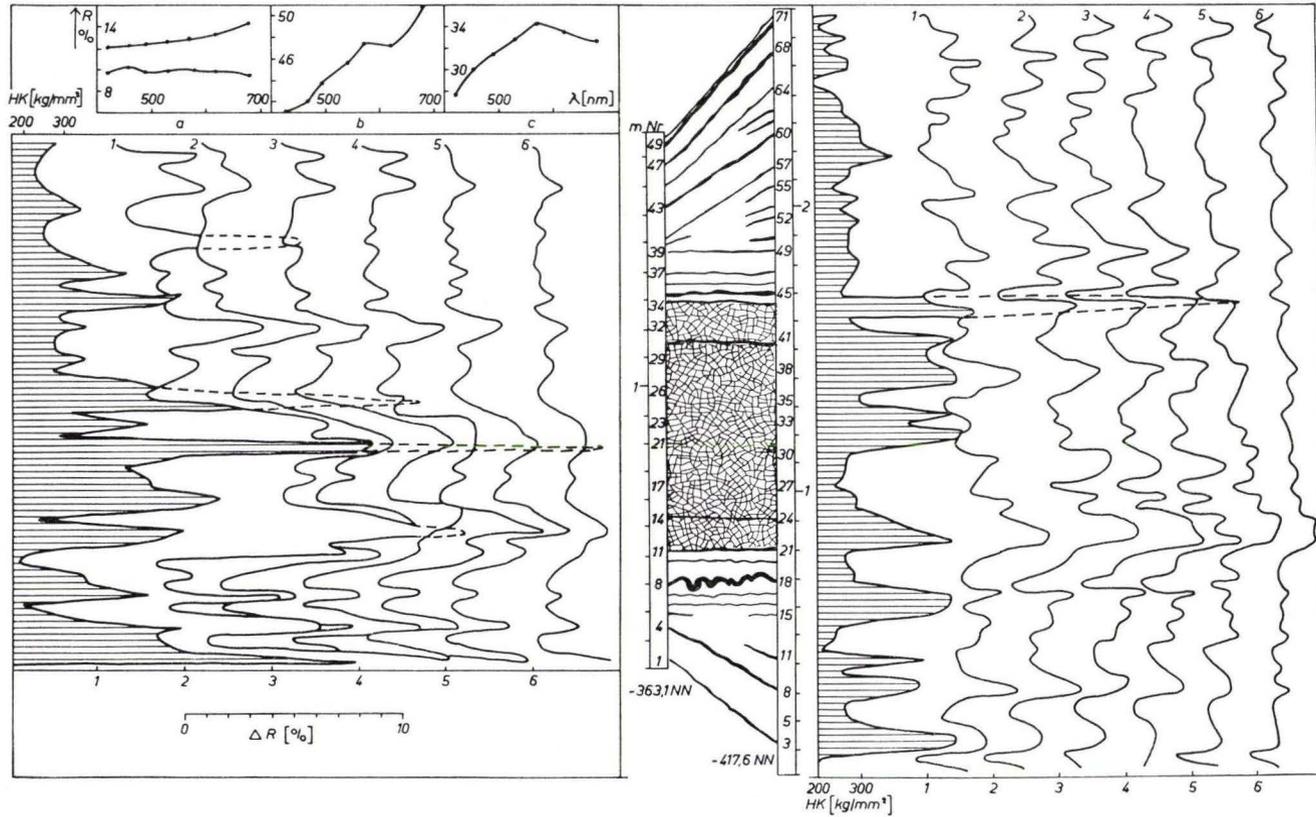


Diagramm 2. Hauptteil: Kaliföz Hessen in den Firstbohrungen 21 (links) und 22 (rechts). Horizontal schraffiert: Maximalwerte der Knoop-Mikrohärte im Profil 21 (links) und 22 (rechts) mit Maßstäben (HK). — Kurven 1—6: ΔR -Kurve der natürlichen Remission als Indikator für Verfärbungen. Die Skalenstriche 1—6 am unteren Rand kennzeichnen die Null-Linien der entsprechenden Kurven.

Schaubilder links oben: Natürliche Remission in $R\lambda$ -Darstellung (λ = Wellenlänge). a) Links: Steinsalz-Bank über dem Flockensalz (obere Kurve Profil 21, untere Kurve Profil 22). b) Mitte: Probe aus dem Flockensalz-Lager Profil 21. c) Rechts: Probe aus dem Flockensalz-Lager Profil 22.

seiner Remission Muldenprofil 22 allgemein ganz beträchtlich. Nur in einigen liegenden Tonmitteln und im hangenden Löser decken sich ihre Remissionswerte, im übrigen sind die Unterschiede offensichtlich gesteinsabhängig, von besonderem Kontrast im Flockensalz, wo einzelne Remissionen des Kernes 21 gegenüber den entsprechenden des Profils 22 um das Doppelte erhöht sein können.

Die Erhöhung betrifft alle Wellenbereiche des sichtbaren Lichtes, diese aber nicht gleichmäßig. Besonders kräftig wachsen im Flockensalz des Sattelprofils 21 die Rot- und Orange-Remission, dann folgt mit Abstand die Gelb-Grün-Gruppe und dann wieder mit Abstand die Grün-Blau-Gruppe, weitaus am geringsten ist die Steigerung der Violett-Remission. Im Diagramm 2 sind in den Schaubildern links oben einige Beispiele in R_{λ} -Funktion dargestellt. Die Kurve Mitte (b) entspricht einer Flockensalz-Schicht des Sattelprofils 21, die Kurve des Schaubildes rechts (c) derselben Flockensalz-Partie im Muldenprofil 22. Bei letzterer liegt das Maximum im Gelben bei etwa $R = 34\%$, bei der Sattelprofil-Kurve im Roten bei $R > 51\%$, vom Gelb-Maximum ist nur noch ein kleiner Buckel zurückgeblieben.

Außerhalb, besonders oberhalb des Flockensalzes sind die Unterschiede nicht so stark, wie das linke Schaubild (a) zeigt mit den Kurven einer Steinsalzbank im Hangenden des Flockensalz-Lagers. Die höhere Kurve aus dem Sattelprofil 21 läßt eine geringe Anhebung der Remission zum längerwelligen Bereich hin erkennen. Im RP-Diagramm 1 prägen sich diese Unterschiede in einer wechselnden Breite der vertikal schraffierten Bänder aus.

Eine weitere bemerkenswerte Erscheinung ist, daß die Schichtung im Flockensalz verloren geht, sobald die Remissionserhöhung einen bestimmten Wert überschritten hat. Immerhin wird vieles von der Schichtung auch im Profil 22 (Diagr. 1, Nr. 21 bis 41, Seite 17) vom empfindlichen Photometer noch registriert, obwohl für das menschliche Auge bereits nichts mehr davon erkennbar ist. Hieraus läßt sich schließen, daß ursprünglich das Flockensalz genau so gut geschichtet war wie die übrigen Lagerpartien. Im Flockensalz des Sattelprofils 21 sind die feineren Schwingungen der Kurve bereits so weit geschwunden, daß es schwierig ist, hier die entsprechenden Lagen des Kurvenbandes 22 richtig hinein zu projizieren. Merkwürdigerweise erfaßt dieser Homogenisierungsprozess nicht sogleich den ganzen Spektralbereich, er setzt im längerwelligen Bereich ein und greift erst allmählich auf die kurzen Wellenlängen über, die damit Unterschiede der Feinschichtung länger erkennen lassen. Alles das spricht dafür, daß die heute vorliegende Flockensalz-Textur erst sekundär entstanden ist, zu einer Zeit, als sich der Gegensatz von Sattel- und Mulden-Profil herausgebildet hat. Umgekehrt sind außerhalb des Flockensalz-Lagers die Kurven-Kontraste des Sattelprofils gegenüber dem Muldenprofil oftmals schärfer ausgebildet. Aber wie sich zeigt, ergibt sich das sekundär aus einer Erhöhung der Remission in den kieseritreichen Lagen. Im Sattelprofil 21 zeigen die kieserit-reichen Bänkchen auch in den höheren und tieferen Wechsfolgen oftmals Flockensalz-Gefüge, im Muldenprofil 22 ist das kaum der Fall.

Analyse der natürlichen Fluoreszenz

Man bezeichnet mit Fluoreszenz die Erscheinung, daß eine geeignete Substanz für die Dauer ihrer Bestrahlung eine Eigenstrahlung von anderer als der eingestrahelten Energieverteilung aussendet. Für jede Fluoreszenz gilt die STOKESsche Regel, daß die

Wellenlänge des erregten Fluoreszenzlichtes nicht kleiner als die des erregenden Lichtes sein kann. Hier interessiert nur das durch ultraviolette Strahlung angeregte und im sichtbaren Spektralgebiet ausgesandte Fluoreszenzlicht. Solche Fluoreszenz-Erscheinungen sind an vielen Mineralien und Gesteinen bekannt und untersucht. Spezielle Beobachtungen über Salze finden sich bei K. PRZIBRAM 1953 mit weiteren Literatur-Angaben. Ein Überblick über die Literatur bezüglich anderer Mineralien findet sich, wenn auch nicht vollständig, bei DANCKWORTH & EISENBRAND 1956. Neuerdings sind mehrere Spezialarbeiten erschienen, von denen einige noch erwähnt werden. Über die Ursachen ist kurzgefaßt die Lehrmeinung folgende: Am überwiegend größten Teil der Fluoreszenzerscheinungen in Mineralien sollen oft winzige, manchmal charakteristische, aber meist unbekannte Verunreinigungen schuld sein. Eine geringe Zahl von Fällen wird mit Gitterstörungen durch Radioaktivität oder anderen Einflüssen zusammengebracht.

Meßinstrumente

Manche Photometer-Typen sind mit Zusatzeinrichtungen zur Fluoreszenz-Messung ausgerüstet. Wir bedienen uns des Beleuchtungszusatzes zum Elrepho mit Xenonlampe, die genügend UV-Strahlung erzeugt. Zur Ermittlung der Fluoreszenz führt man wie üblich die Remissionsmessung durch und wiederholt sie, nachdem man in den Primärstrahlengang ein UV-Sperrfilter eingeschwenkt hat. Die Differenz beider Meßwerte, Remissionsgrad mit Einfluß der Fluoreszenz minus Remissionsgrad ohne Einfluß der Fluoreszenz ist ein Maß der wirksamen Fluoreszenz. Der Vorteil der Einrichtung besteht darin, daß nicht nur die Gesamt-Fluoreszenz quantitativ erfaßt wird, sondern auch ihre spektrale Energie-Verteilung in sieben über dem sichtbaren Spektrum verteilten Meßwerten.

Nach einem anderen Prinzip, nämlich mit dem ausgefilterten UV-Licht einer Quecksilber-Höchstdrucklampe arbeitet das Fluorimeter der Fa. LANGE, Berlin. Als Meßinstrument schließt man ein Multiflexgalvanometer an. Das Gerät ist preiswert und handlich. Filter sind aber nicht vorgesehen. Man erhält also nur einen Gesamtwert der Fluoreszenz.

Arbeitsweise

Das Verfahren der Fluoreszenzmessung hier beruht auf je einer Messung des Remissionsgrades mit angeregter und nichtangeregter Fluoreszenz an derselben Meßstelle der Probe. Die Differenz aus beiden Meßwerten ist ein Maß für die Wirkung der Fluoreszenz unter den Anregungs- und Beobachtungsbedingungen der Messung.

Daher stellt das Meßergebnis einen Relativ-Wert dar, welcher für die vorliegende Untersuchung allein interessiert. Informatorische Messungen zeigten, daß die interessierenden Differenzen aus den Meßwerten mit und ohne angeregte Fluoreszenz in der Größenordnung von 0,1 bis 0,5 % liegen. Eine Untersuchung ergab jedoch, daß diese Werte auf 0,1 % reproduzierbar waren und daher für die folgenden Betrachtungen herangezogen werden können.

Wie schon beschrieben, hängt das Meßergebnis von den bei der Messung herrschenden Bedingungen ab. Zu diesen gehören die spektrale Strahlungsdichte, die Ausbildung des UV-Sperrfilters und die durch das im Beobachtungsstrahlengang befind-

liche Lichtfilter bewirkte Strahlungsverteilung des Meßlichtes. Für das benutzte Meßgerät Elrepho macht der Gerätehersteller genaue Angaben über diese Daten und deren Konstanz von Gerät zu Gerät. Diese aber bildet überhaupt die Voraussetzung für den Vergleich von Meßwerten, welche an verschiedenen Orten ermittelt worden sind.

Die Meßergebnisse der Fluoreszenz sind (Diagramm 3, Seite 26) in gleicher Weise dargestellt wie die RP-Werte (horizontal schraffiert).

Eine Besonderheit erkennt man auf der linken Seite des Diagrammes mit negativen Werten, welche für das Filter 7 aufgetragen sind. Die Ursache liegt in einer unvermeidbaren Eigenschaft des Meßgerätes. Wenn man nämlich das UV-Sperrfilter in den Beleuchtungsstrahlengang ein- oder ausschaltet, so ändert sich die spektrale Verteilung der Strahlung auch bei nichtfluoreszierenden Proben im Beobachtungsstrahlengang, wenn das benutzte Lichtfilter und das UV-Sperrfilter einen Teil des Spektrums gemeinsam überdecken. Dies trifft besonders für die Filter 7 und 6 zu und bewirkt eine Verlagerung der wirksamen Schwerpunktswellenlängen dieser Filter um kleine Beträge in kurzwellige Richtung. Demzufolge beobachtet man mit und ohne UV-Sperrfilter die Meßstelle einer Probe bei etwas verschieden zusammengesetztem Meßlicht. Negative Werte entstehen aber nur dann, wenn der spektrale Remissionsgrad einer nichtfluoreszierenden Probe in Richtung auf kürzere Wellenlängen kleiner wird und demzufolge bei ausgeschaltetem UV-Sperrfilter durch Schwerpunktsverlagerung des Beobachtungsfilters in dieselbe Richtung ein niedrigerer Remissionsgrad gemessen wird. Dieser Sachverhalt hängt mit der bekannten Tatsache zusammen, daß die Kurven des spektralen Durchlaßgrades von Lichtfiltern im allgemeinen vom Typ einer Glockenkurve sind und die breit auslaufenden Kurvenäste benachbarter Filter sich unvermeidbar überschneiden.

Die Kurven mit negativen Werten sollten daher nicht zur Bewertung herangezogen werden.

Die Firma CARL ZEISS beabsichtigt, ein weiteres UV-Sperrfilter herauszubringen. Während das bisherige UV-Sperrfilter die kurzwellige Anregungsstrahlung bei etwa 390 nm abschneidet, wird das neue UV-Sperrfilter diese Grenze in das Gebiet größerer Wellenlängen bei etwa 440 nm verlegen. Mit einem derartigen Filter können dann auch solche Stoffe untersucht werden, deren Fluoreszenz durch eine Strahlung zwischen 390 und 440 nm angeregt wird.

Insgesamt zeigen die gute Reproduzierbarkeit und die sinnvollen Zusammenhänge der Meßergebnisse, daß unser derzeitiges Vorgehen brauchbar ist.

Bekanntlich ist die Fluoreszenz eine der empfindlichsten Erscheinungen, die es überhaupt gibt. Wieweit sie in Gesteinen durch äußere Einflüsse willkürlich verändert werden kann, darüber haben wir keine Erfahrungen gesammelt, denn den Hinweisen in der Literatur entsprechend wurden die Messungen möglichst unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Solche betreffen u. a. Raumtemperatur, Raumhelligkeit, Luftfeuchtigkeit usw.

Darstellung und Aussagen der Fluoreszenz-Kurven

Im Hauptteil des Diagr. 3 sind die Meßwerte in Fluoreszenz-Profil-Darstellung (FLP.-Diagr.) eingetragen und zwar als horizontal schraffierte Kurven der Spalten 1 bis 7, links für das Sattelprofil 21, rechts für das Muldenprofil 22. Die Vertikalen, um die sich die Kurven gruppieren, sind die Bezugsgeraden entsprechend dem Wert Null. Die Fluoreszenz nimmt also jeweils von links nach rechts zu. Das Kurvenbündel ganz links und die kreuzschraffierte Kurve in Spalte 0 betreffen andere Messungen, über die später gesprochen wird.

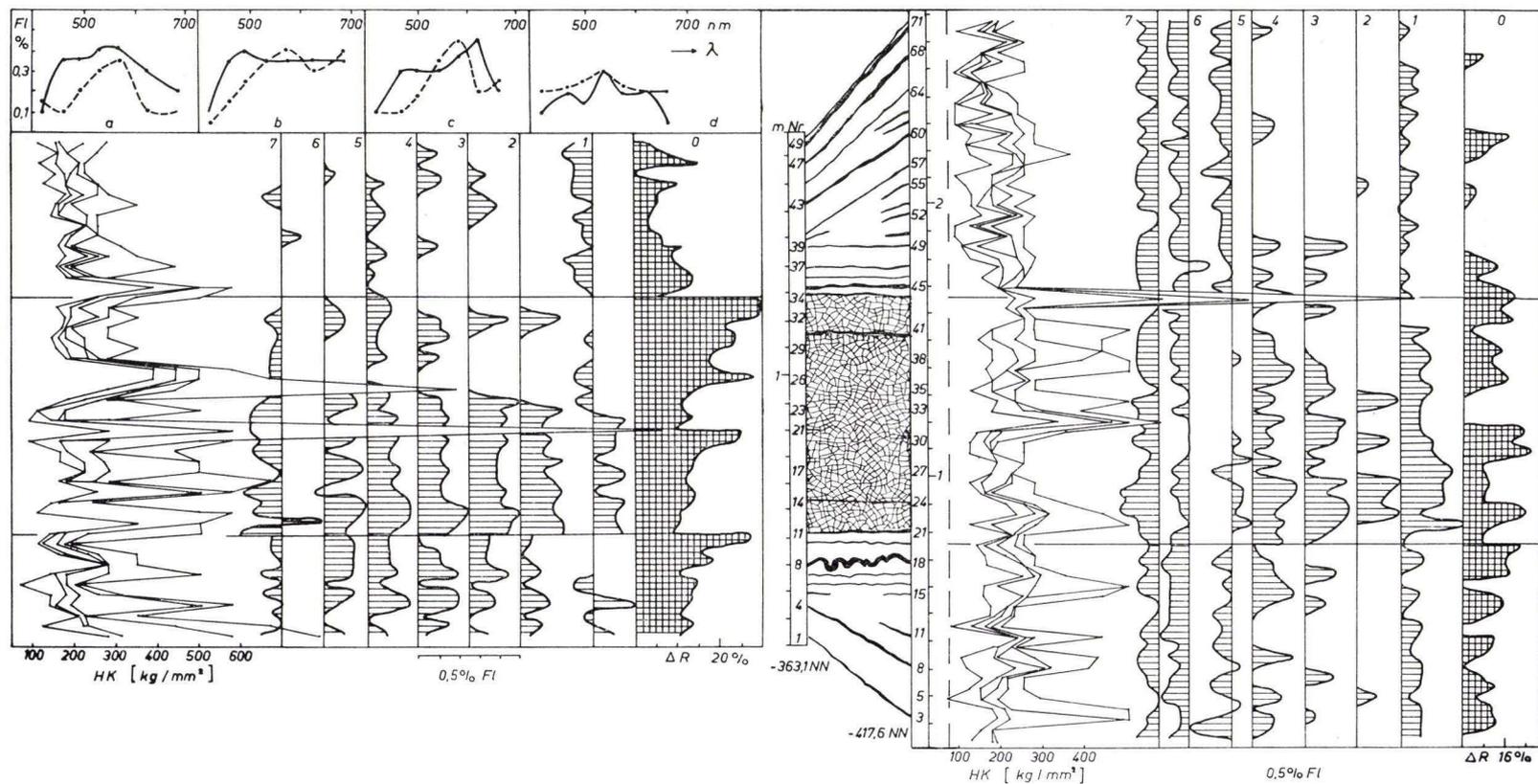


Diagramm 3. Hauptteil: Kaliföz Hessen in den Firstbohrungen 21 (links) und 22 (rechts). Kurvenbündel der linken Spalte: mittlere Knoop-Mikrohärten (HK). Spalte 7—1 (horizontal schraffiert): Fluoreszenz einzelner Wellenbereiche abgetragen von einem Apparatenull (420, 460, 490, 530, 570, 620, 680 nm). Kreuzschraffiert: ΔR -Kurve aus der Reaktion auf oxydierende Bestandteile.

Schaubilder links oben: Fluoreszenzen in Fl λ -Darstellung (Kurve ausgezogen: Profil 21, unterbrochen: Profil 22). a) Links: Flockensalz, b) halblinks: Wurmzone, c) halbrechts: Flockensalz, d) rechts: Sylvinit der Hangendzone.

Die Charakteristik der Kurven ist leicht abzulesen. Einige Beispiele in Fl λ -Darstellung enthalten die Schaubilder links oben. In vielen Schichten des Profils hat die Fl λ -Kurve die Gestalt einer ein- oder mehrgipfeligen Glocke mit einer in den kurzwelligen Bereich steiler, in den langwelligen Bereich flacher einfallenden Flanke. Die Maximalfluoreszenz wird meist im Gelbgrün erreicht und scheint vorwiegend an Sylvin und Langbeinit gebunden, wie das auch die subjektive Analyse zeigt, vorausgesetzt man bedient sich der gleichen Erregerstrahlung. Eine quantitative Abhängigkeit vom Kali-Gehalt besteht jedoch nicht.

Die Fluoreszenz-Kurven spiegeln deutlich eine Dreiteilung des Lagers wieder. Die Wurmzone zeigt mittelhohe Fluoreszenz, das Flockensalz-Lager Maximalwerte, in den hangenden geschichteten Kieserit-Sylvin-Haliten wird die Fluoreszenz äußerst schwach. Diese Merkmale findet man in gleicher Weise in beiden Profilen.

Daneben entwickelt jedes Profil noch seine eigenen Züge, und zwar entsprechend den beiden Fl λ -Kurven im zweiten Schaubild von links (b). Sie gehören zu einer Schicht der Wurmzone (ausgezogene Kurve = Sattelprofil 21, gestrichelte Kurve = Muldenprofil 22). Bei letzterer setzt die Fluoreszenz im Rot (680 nm) mit höheren Werten ein und entwickelt im Orange (620 nm) ein Minimum, das Hauptmaximum folgt im Gelb (530 nm) oder Gelbgrün (490 nm), dann fällt die Kurve gleichmäßig ab. Die entsprechenden Kurven 21 liegen im Orange mit ihrer Fluoreszenz meist höher, erreichen ihr Maximum später, meist erst im Grünblau-Bereich (490—460 nm), um dann zum Violett steil abzusinken.

Die Verhältnisse sind im Flockensalz-Lager grundsätzlich ähnlich. Nur kann das Orange-Defizit des Profils 22 hier oft verschwinden (linkes Schaubild (a) unterbrochene Kurve), und im Profil 21 wird oft ein kleines Minimum im Grün bei 490 nm entwickelt (linkes Schaubild (a), durchgezogene Kurve). Das Hauptmaximum verlagert sich dann in den gelbgrünen (530 nm) oder gelben (570 nm) Bereich entsprechend der durchgezogenen Kurve im linken Schaubild, seltener in den Orange-Bereich (zweites Schaubild von rechts (c)).

Im Lagerteil zwischen Flockensalz und Tonlöser wird die Fluoreszenz-Kurve stark nivelliert. In sylvinreichen Lagen des Profils 22 hat sie die Gestalt einer flachen Glocke mit einem Maximum im Grünen entsprechend der gestrichelten Kurve im rechten Schaubild, in anderen Schichten fällt sie meist zum kurzwelligen Bereich hin ab, zuerst flach, dann steiler. Im Profil 21 findet man stets Glockenkurven mit tiefreichendem Ast im längerwelligen und meist etwas höher liegenden Werten im Violett, während ein oder mehrere Maxima im gelben oder grünen Bereich ausgebildet sind.

Bei grundsätzlich ähnlichem Fluoreszenzverhalten erkennt man zwischen beiden Profilen doch folgende Unterschiede:

Die Fluoreszenz ist im Sattelprofil 21 um mehr als ein Drittel stärker als im Muldenprofil 22, zwar niedriger im Rot (680 nm) aber viel stärker im Orange (620 nm), Blaugrün (490 nm) und Blau (460 nm). In beiden Profilen fallen die Maximalwerte in die Flockensalz-Abschnitte, in der Wurmzone liegen die Werte mittelhoch, über dem Flockensalz reißt die Fluoreszenz ab. Die Fluoreszenz scheint häufig gebunden zu sein an die Anwesenheit von Sylvin und Langbeinit. Weitere Beziehungen werden später erörtert.

Remissionsanalyse der chemischen Bestandteile

Verfahren

Nach dem bisher gesagten ist nicht schwierig zu erkennen, daß die natürliche Remission der Salze sich als ein kompliziertes Gemisch verschiedener Einflüsse darstellt, die oft nur schwer zu identifizieren und noch schwieriger in der Größe ihrer Wirkung abzuschätzen sind. So enthält das zurückgestrahlte Licht von Salzen geometrisch gerichtete und ungeordnete oder diffuse Anteile. Aber nur der diffuse Anteil wird wesentlich und auch definitionsgemäß von der für den untersuchten Stoff charakteristischen Absorption beeinflusst. Das liegt daran, daß die diffuse Streuung und Rückstreuung des auf die Probe eingestrahlten Lichtes neben der interessierenden Molekülstruktur und Elektronenkonfiguration als Charakteristikum der Probe auch von deren Nebenmerkmalen abhängt wie z. B. der geometrischen und physikalischen Struktur der Oberfläche, Verteilung und Anordnung der Teilchen, der opt. Brechzahlen von Teilchen und Begleitstoffen.

Neben Hauptbestandteilen dürften oft verschiedenste winzige Beimengungen, vielleicht auch Gitterstörungen und ähnliches den Verlauf der Remissionskurve mitprägen. Hieraus folgt die Notwendigkeit, über einige wichtige Einflußmöglichkeiten Klarheit zu gewinnen.

In der analytischen Chemie kennt man heute eine Anzahl von Reagenzien meist organischer Konstitution, die mit bestimmten Elementen oder Verbindungen intensiv gefärbte Produkte ergeben. Findet die Reaktion in Lösungen statt, so gehorcht sie im allgemeinen dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz, wonach eine proportionale Beziehung zwischen Stärke der Färbung und Gehalt gefärbter Substanz besteht. Dieses Gesetz bildet die Grundlage der analytischen Kolorimetrie, d. h. Konzentrationsbestimmung eines gelösten farbigen Stoffes aus der Extinktion, heute eine der schnellsten und empfindlichsten Methoden der analytischen Chemie überhaupt. Die Durchführung erfolgt meist als Relativmessung gegen eine Bezugslösung.

Ein entsprechendes Verfahren für undurchsichtige Stoffe, deren Reaktionsprodukte also im Auflicht eingemessen werden, ist möglicherweise aus einer von P. KUBELKA und F. MUNK-AUSSIG (1931) angegebenen Beziehung ableitbar. Die Gültigkeit dieser Beziehung müßte jedoch von Anwendungsfall zu Anwendungsfall geprüft werden (siehe auch H. E. J. NEUGEBAUER 1937). Danach besteht also durchaus die Möglichkeit, spezifische Farbreaktionen hergestellt an der Oberfläche fester Körper zur Grundlage von Nachweisen und Konzentrationsbestimmungen zu machen. Einer praktischen Anwendung stehen aber verschiedene Schwierigkeiten im Wege. Das Problem, die Reaktionsprodukte exakt einzumessen, läßt sich nach unseren Versuchen mit dem Remissionsphotometer befriedigend lösen. Die Genauigkeit des Meßgerätes dürfte allen Anforderungen entsprechen. Grenzkonzentrationen von 1:100000 ergeben auf manche organische Reagenzien schon eine für das Auge sichtbare Färbung. Man kann annehmen, daß die numerisch-reproduzierbare Empfindlichkeit eines guten Photometers mindestens noch zehnmal größer ist.

Viel mehr Schwierigkeiten macht die Störung durch die Eigenfarbe des Körpers. Das sei an einem Beispiel kurz erläutert. Beim Benetzen der Probenfläche mit Magnesium-Dipikrylamin (nach einem Rezept von Dr. AUTENRIETH) bilden sich über den

Sylvin-Kristallen die roten Krusten des Kalium-Dipikrylamin. Unter und zwischen den Reaktionsfeldern bleibt der Einfluß der Eigenfarbe weiter bestehen. Daß dieser nicht vernachlässigt werden darf, erhellt, wenn man das Reaktionsergebnis eines rötlich und eines weiß gefärbten Salzes gleichen Kaligehaltes vergleichen würde. Nach der Reaktion braucht sich an der Remissionskurve des rötlichen Kalisalzes wenig oder garnichts geändert zu haben, wenn die Eigenfarbe derjenigen des Kalium-Dipikrylamin-Produktes entspricht.

Eine rechnerische Elimination der Eigenfarbe aus der Reaktions-Remissionskurve erscheint auf den ersten Blick einfach, es gibt dafür auch gewisse Grundlagen (NEUGEBAUER 1937). In der Praxis stellt sich der Weg aber äußerst umständlich dar und führt am Ende zu wenig genauen Ergebnissen.

Eine dritte Möglichkeit ist noch nicht geprüft. Hierzu müßte man als Reagenzien spezifische Fluorchrome verwenden, also fluoreszierende Lösungen, die im Kontakt mit bestimmten Elementen und Verbindungen ihre Fluoreszenz verändern oder löschen. Dabei braucht man sich um die Eigenfarbe nicht zu kümmern, höchstens könnte bei einigen Gesteinen die Eigenfluoreszenz stören. Ein Urteil bleibt abzuwarten.

Die vierte Möglichkeit besteht darin, die Eigenfarbe vorher mit einem Farbstoff zu decken, der die Reaktionen nicht stört. In ähnlicher Weise geht man unter Tage vor, wenn man mit der Dipikrylamin-Reaktion die Kali-Gehalte am Ortsstoß abschätzen will. Herr Dr. AUTENRIETH von der Kaliforschungsstelle Hannover hatte die Liebenswürdigkeit, mir Einzelheiten mitzuteilen: Als Deckfarbe spritzt man Malachitgrün oder ein ähnliches Kontrastmittel und auf diesen einheitlichen Farbuntergrund das Reagenz Magnesium-Dipikrylamin, das mit den Kalisalzen zu rotem Kalium-Dipikrylamin reagiert.

Dieses Verfahren ließ sich auf den Bohrkernen einwandfrei reproduzieren. Das Reaktionsprodukt wurde im Remissionsphotometer eingemessen. Das Ergebnis zeigen die Kalium-Reaktionskurven des Diagramm 4, Seite 32. Wichtig für das Gelingen ist die ausschließliche Verwendung von Mg-Dipikrylamin, das bei FEIGL (1960, S. 239) angegebene Na-Dipikrylamin hat sich für diese Zwecke weniger bewährt, genau wie andere Reagenzien, die wasserlösliche Produkte erzeugen, da diese mit der Deckfarbe verlaufen. Leider deckt für die hochempfindlichen Photometer-Messungen der Farbstoff Malachitgrün die Eigenfarbe nicht intensiv genug. Daran ändert auch mehrfaches Überspritzen nichts. Noch unangenehmer ist das Verlaufen und Vermischen bei Auftragen sehr wässriger Reagenzien. Andere gebräuchliche Farbstoffe erbrachten keine Besserung. Es war eine Spezialfarbe zu finden, die folgenden Ansprüchen genügt:

1. Sie soll möglichst wasserlöslich sein, muß aber nach dem Eintrocknen wasserfest und möglichst auch säure- und laugenfest sein.
2. Sie muß hochporös sein, damit die Reagenz frei mit der Gesteinsfläche reagieren und das Reaktionsprodukt an der Oberfläche erscheinen kann.
3. Sie darf keine Bestandteile haben, die die chemischen Reaktionen stören oder verfälschen können.
4. Sie muß die Eigenfarbe bereits in dünnen Schichten decken können.

Herr Dipl.-Chem. HENNIGE, Gießen, konnte mir einen Lack auf Kunstharz-Basis zusammenstellen, der diese verschiedenen, sich widersprechenden Eigenschaften in

sich vereint. Er ist wasserlöslich, bildet nach dem Erhärten ein hochporöses dauerhaftes Kolloidgerüst, das auch gegen starke Säuren und Laugen genügend resistent ist. Mit Titandioxyd (chemisch reinst) als Pigment erhält man eine gleichmäßig weiße Fläche hoher Remission. In Fällen wo Titandioxyd stört, lassen sich ohne weiteres andere Pigmente wie z. B. Magnesia usw. verwenden. Auch die Farbe des Untergrundes ist variierbar, einen schwarzen Untergrund erhält man z. B. mit Reinstkohle als Pigment. Die Durchführung ist denkbar einfach. Die Oberfläche des Salzkernes wird gesäubert mit dem Decklack übersprüht, er erhärtet in kurzer Zeit. Dann bringt man die spezifischen Reagenzien auf, nachdem gegebenenfalls vorher sauer oder alkalisch gemacht wurde, wenn es die Vorschrift erfordert. Meistens erscheint augenblicklich die Farbreaktion auf der weißen Lackfläche. Die Farben bilden häufig die Schicht- oder Kristall-Textur der unterlagernden Gesteinsfläche genau ab (Taf. 1-3).

Für genauere quantitative Ergebnisse mischt man Lack und Reagenzien in vorgegebenen Verhältnissen und zieht mit einem Filmaufziehgerät das Reagenz-Lack-Gemisch in konstanten Schichtdicken über die Gesteinsfläche. So erhalten alle Punkte die gleiche Menge Reagenz zuerteilt.

Mit der Remissionsmessung wartet man bis zum Abtrocknen der Probe. In vielen Fällen gewinnen die Färbungen noch an Kontrast, wenn man mit der Messung ein oder zwei Tage wartet. Charakteristisch ist das z. B. für Diphenylcarbazid, eine geeignete Magnesium-Reagenz für Gesteine.

Ermittlung und Darstellung der Meßwerte

In ähnlicher Weise wie von den natürlichen Eigenfarben kann man von den Reaktionsprodukten die Energieverteilung über den sichtbaren Spektralbereich und darüber hinaus ermitteln.

Die Remission des Titandioxyd-Lackes liegt im sichtbaren Spektralbereich auf einer fast horizontalen, zum kurzwelligen Bereich hin etwas geneigten Linie in der Höhe $R = 90-100\%$. Durch die Reaktionen wird diese Linie in bestimmten Bereichen herabgesetzt, und zwar in einer Stärke die von der Art der Reagenz und der Menge des reagierenden Stoffes abhängt. Im allgemeinen wird es genügen, die Stärke der Reaktion durch die Remission im Bereich größter und kleinster spektraler Absorption zu messen. Beide können im Profil als Grenzkurven eines Bandes eingetragen werden, also entsprechend der RP-Darstellung der Eigenfarbe. Da mit Titandioxyd als Unterlage sich die Stärke der Reaktion umgekehrt proportional zur Remission verhält, sind die Remissionen in den folgenden RrP-Kurven (Reaktions-Remissions-Profilkurven) reziprok aufgetragen. Allgemein war also die Reaktion umso stärker, je breiter das Kurvenband wird und je weiter es nach rechts herausrückt.

Auswertung und Vergleich mit den Analysenwerten

In den Schaubildern 4 links oben, Seite 32 sind die Kalium-Reaktionskurven in der Funktion „Remission (des K-Dipikrylamin-Reaktionsproduktes auf Malachitgrün) gegen Wellenlänge“ aufgetragen, also in $Rr\lambda$ -Funktion. Die Kurven der gemessenen Kalisalproben zeigen durchweg ähnlichen Verlauf: ein Maximum im Orange (620) nm

und ein Minimum im Violett (420 nm), je stärker der Kontrast zwischen beiden Werten umso höher der K-Gehalt der Probe. Allerdings zeigt sich, daß viele Rr-Kurven in Kleinigkeiten von dieser Normalform abweichen. Das ist nicht auf Meßfehler, sondern auf bestimmte Eigenschaften der entsprechenden Schicht zurückzuführen. Spurenhafte Mengen bestimmter Begleitelemente können hier mitspielen. Man muß bedenken, daß kein Reagenz absolut spezifisch wirkt. So reagiert das Eisenreagenz α - α' -Dipyridil unter bestimmten Umständen auch mit Palladium- und Silberhaliden, das Magnesiumreagenz Diphenylcarbazid gegebenenfalls auch mit Cadmium, Chromaten und Vanadanaten usw. Normalerweise fällt es nicht schwer, aus der Fülle organischer Reagenzien dasjenige auszusuchen, dessen Reaktion in dem betreffenden Gestein nicht entscheidend gestört wird.

Nicht ganz ohne Einfluß scheint auch die Bindungsform zu sein, in der das reagierende Element im Gestein vorliegt. Nur in seltenen Fällen handelt es sich nämlich um reine Ionen-Reaktionen, häufig spielen bei den Farbeffekten Adsorptionsphänomene und andere komplizierte Vorgänge eine Rolle. Auch Spuren färbender Verunreinigungen können schließlich in das Reaktionsprodukt mitgerissen werden.

Insgesamt prägen sich so in der Rr-Kurve neben der Hauptreaktion noch zahlreiche andere Einflüsse aus und geben jeder Schicht ein individuelles Gepräge. Wenn auch diese schichtspezifischen Faktoren im einzelnen zunächst kaum zu identifizieren sind, erscheinen sie zur Feinstratigraphie sehr willkommen, solange sie die Hauptreaktionen nicht stören.

Zur Empfindlichkeit des Verfahrens ist folgendes zu sagen: Bezogen auf das menschliche Auge liegt die Erfassungsgrenze der benutzten organischen Reagenzien etwa in den Größenordnungen von 0,01—10 μg ($= 10^{-8}$ bis 10^{-5} g), die erfaßbaren Grenzkonzentrationen streuen etwa zwischen 1:10000 bis 1:2000000. Durch die objektive Messung im Photometer erhöht sich die reproduzierbare Empfindlichkeit noch mindestens um das zehnfache, das dürfte praktisch für jeden Spurennachweis genügen.

Zur Bestimmung der Gehalte aus den Rr-Werten, ist zunächst zu prüfen, ob im jeweiligen Untersuchungsfall die von KUBELKA & MUNK angegebene Funktion des Remissionsgrades der Substanzkonzentration proportional ist. Wenn dies nicht der Fall ist, so kann man prüfen, ob gewisse Eigenschaften der untersuchten Substanz diese funktionale Beziehung stören. In manchen Fällen hat man durch Einführung von mehreren Hilfsgrößen (Konstanten), welche die Besonderheiten einer untersuchten Substanz berücksichtigten, die Gültigkeit der Funktion von KUBELKA & MUNK wiederherstellen können. Führt das nicht zum Erfolg, so benötigt man Eich Tabellen, die an Standardproben ermittelt worden sind. Die Standardproben sind Pulverpreßlinge bestimmter Gehalte. Man kann sie sich selbst in beliebigen Mischungen herstellen und an der Oberfläche die Reaktionen in der üblichen Weise erzeugen. Besser aber ist es, einige Eichproben aus dem Profil selbst zu entnehmen und mit deren Analysendaten die Rr-Kurven zu vergleichen. Man erhält damit einen besseren Eindruck von der Genauigkeit der Aussage, die sehr von der jeweiligen Gesteinszusammensetzung abhängt.

Dieses Vorgehen mit Hilfe von geeichten Standardproben ist der offene Weg, wenn die Anwendung der Funktion von KUBELKA & MUNK nicht möglich ist. Die Anwendung dieser Funktion setzt ja eine lineare Abhängigkeit der zu bestimmenden Kon-

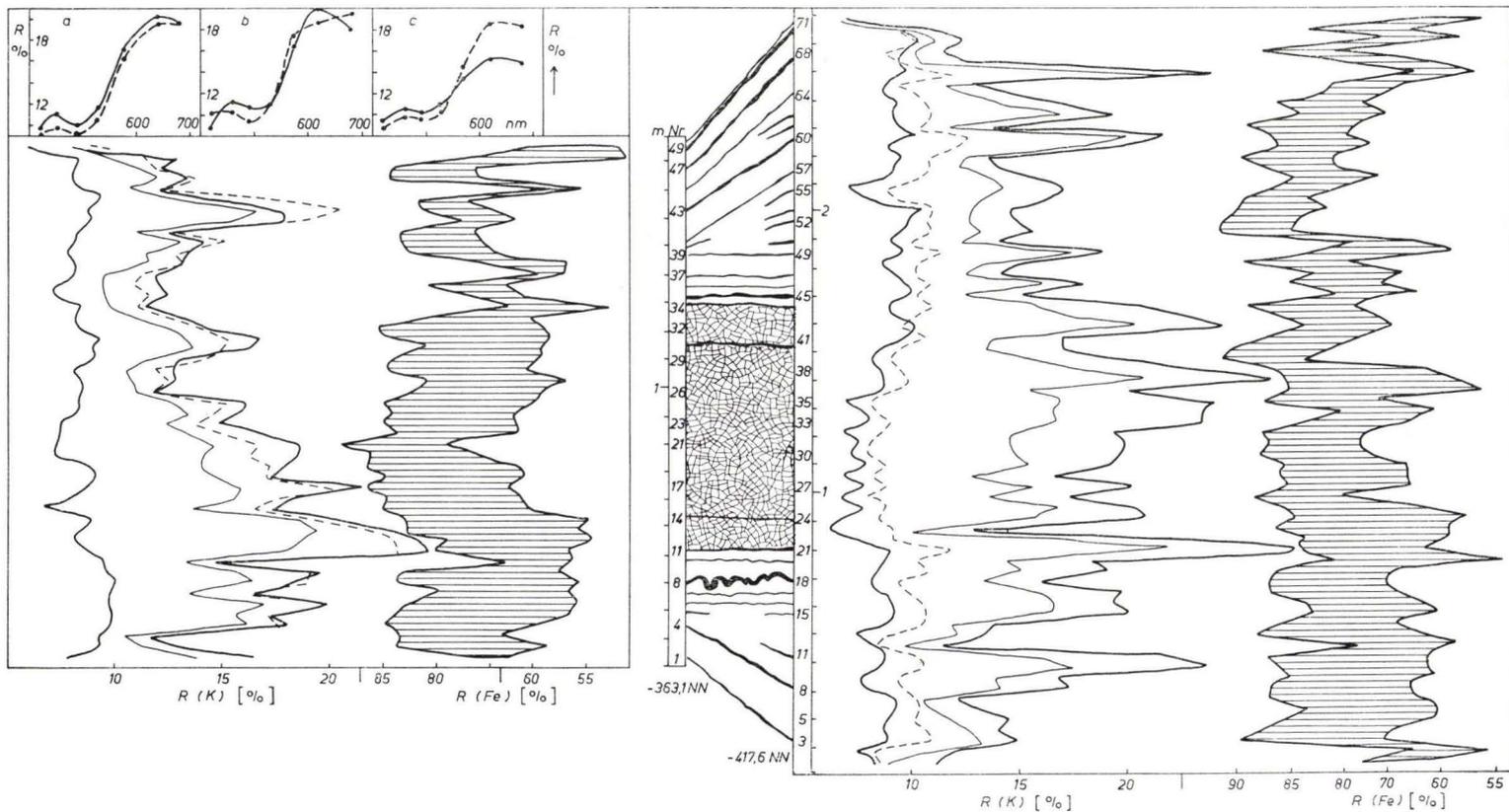


Diagramm 4. Hauptteil: RrP-Meßkurven des Profils 21 (links) und 22 (rechts). Kurvenschar R (K): Kalium-Reaktionskurven (Dipikrylamin). Horizontalschraffiertes Band R(Fe): Eisen-Reaktionskurve (α - α -Dipyridil).

Schaubilder links oben: Kalium-Reaktion in R λ -Darstellung (Kurve durchgezogen: Profil 21, gestrichelt: Profil 22). a) links: Wurmzone, b) Mitte: Flockensalz, c) Rechts: Sylvinit-Halit der Hangendzone.

zentration von dem mit dem Meßwert gebildeten Funktionalausdruck voraus. Ist diese Abhängigkeit nicht linear, sondern von höherer Ordnung und unbekannt, so erfüllt eine empirisch ermittelte Eichkurve beliebiger Form die Forderung.

In den bisher nachgeprüften Fällen waren die Zusammenhänge etwa folgende: Trägt man die Rr -Werte auf der Abszissen, die zugehörigen Gehalte auf der Ordinaten ab, so zeigt die Kurve im Bereich geringster Gehalte oft einen sehr flachen Anstieg, d. h. die Reaktion ist hier besonders empfindlich. Danach schließt manchmal ein längeres lineares Teilstück an, in der also die Rr -Werte den Gehalten direkt proportional sind. Bei hohen Gehalten steigt die Kurve steil an, die Empfindlichkeit läßt stark nach. Vor diesem Kurvenast liegt oft ein Knick. An diesem Grenzwert scheint soviel Reaktionsprodukt zu entstehen, daß die Oberfläche ganz bedeckt ist und der Niederschlag allenfalls noch in die Dicke wachsen kann. In solchen Fällen hoher Gehalte muß man gegebenenfalls zu einer unempfindlicheren Reagenz greifen.

Bei geologisch-stratigraphischen Untersuchungen interessieren aber diese chemisch-analytischen Zusammenhänge nur am Rande, die Rr -Kurven werden lediglich als Reaktionskurven nicht als Gehaltskurven aufgefaßt. In den Diagrammen 4—6 sind jeweils zwei charakteristische Remissionswerte der Reaktionsprodukte (auf K, Mg, Fe usw.) in Abhängigkeit vom Profil aufgetragen. Zur Deutung kann man sich folgender Regeln bedienen: Je breiter das Kurvenband, umso größer der Gehalt an reagierender Substanz. Für die Reaktionen auf weißer Unterlage (alle außer K), kommt noch hinzu: Je weiter das Kurvenband nach rechts ausschwingt, umso größer die Gehalte.

Reaktion auf Kalium (Diagr. 4)

Verfahren: Kontrastfarbe Malachitgrün in Azeton. Reagenz Mg-Dipikrylamin in alkoholischer Lösung (nach brieflicher Mitteilung von Dr. AUTENRIETH).

Das Reaktionsprodukt erscheint als orangefarbene Kruste über den kaliumhaltigen Mineralien. Texturen und Schichtungsgefüge werden gut abgebildet (Tafel 1, 2). Empfindlichkeit hängt sehr von der Anwesenheit anderer Metall-Ionen ab. Wegen Störungen siehe FEIGL 1960, S. 239. Die RrP -Kurven finden sich in Diagr. 4 im linken Teil jeder Hälfte als unschraffiertes Kurvenbündel. Die Kurven des Profils 22 gehören von rechts nach links zu folgenden Spektralbereichen:

620 nm, 570 nm, 530 nm (gestrichelt), 420 nm. Für Profil 21 sind die Werte folgender Filter eingezeichnet, von rechts nach links: 620 nm, 680 nm (gestrichelt), 420 nm. Die $Rr\lambda$ -Kurven in den Schaubildern links oben sind Beispiele für die Form der ganzen Kurve.

Zum Vergleich mit den Kalium-Gehalten wird das Lager in die fünf Abschnitte (Wurmzone, Hartsalzpartie, zwei steinsalzreiche Partien mit einer eingelagerten sylvinsalzreichen Zone) unterteilt. Im linken Schaubild des Diagr. 5, zwischen S. 34/35 ist der durchschnittliche Kaliumgehalt jeden Abschnittes auf der Ordinaten eingetragen, auf der Abszissen das zu diesen Abschnitten gehörige Flächenintegral zwischen den RrP -Kurven 420 nm und 620 nm. Die Kurve scheint nur bei niedrigen Gehalten angenähert gerade zu sein und dann steiler anzusteigen. Im zweiten Schaubild von links sind die Beziehungen nochmals mit dem Profil auf der Ordinaten dargestellt. Die Säulen entsprechen den Flächenintegralen der Rr -Werte, die unterbrochene Linie den zugehörigen K-Gehalten.

halten. Die Bilder sollen nur einen Eindruck von den Beziehungen vermitteln, da die genauen Zahlenwerte hier nicht weiter interessieren.

Zwischen den beiden Kalium-RrP-Kurven Diagr. 4 lassen sich zweifellos feinstratigraphische Zusammenhänge erkennen. Viele Merkmale sind in beiden Kurven gleichartig entwickelt, manche Schichten zeigen in beiden Profilen die gleichen kleinen Eigentümlichkeiten, die wohl auf winzige charakteristische Verunreinigungen oder Nebenreaktionen zurückzuführen sind und so zu einem weiteren Hilfsmittel der Schichtkonnexion werden. Ähnlich wie im Diagramm der natürlichen Remission zeigt das Sattelprofil einen Verlust an feiner Schichtung und zwar überall, nicht nur im Flockensalzbereich. Geht man von der Voraussetzung aus, daß sich in der Schichtungs-Textur primäre Faziesverhältnisse widerspiegeln, so möchte man folgern, daß sich im Muldenprofil 22 die Kaligehalte stärker an die ursprüngliche Fazies anlehnen als im Sattelprofil 21. Betrachtet man die Profilstücke von Bohrung 21, in denen gegenüber Profil 22 Verkürzungen stattgefunden haben, so erkennt man, daß in diesen Partien die Kaligehalte besonders stark geschwunden sind.

Reaktion auf Eisen (Diagr. 4)

Verfahren: Als Reagenz dient eine 2 %ige Lösung von α - α' -Dipyridyl in 60 %iger Thioglycolsäure. Die Thioglycolsäure reduziert Eisen (III)-Salze nahezu augenblicklich, das α - α' -Dipyridyl bildet mit Eisen (II)-Salzen einen roten sehr stabilen Komplex (FEIGL 1960).

Die Empfindlichkeit der Reaktion ist außerordentlich hoch. Selbst an Karbonaten und vielen silikatischen Gesteinen bildet sich eine rote Färbung, sobald sie Spuren von Eisen enthalten. FEIGL gibt eine Empfindlichkeitsgrenze von $0,03 \mu\text{g}$ bei $0,05 \text{ ml}$ Lösung und eine Grenzkonzentration von $1:1\,666\,000$ an. Die Gehalte an Gesamt-Fe liegen in unseren Profilen meist nur im Promille-Bereich. Die Rr-Messung übersetzt ihre Differenzen auf Schwankungen von Zehn-Prozent-Remission. Die Grenzkurven der Fe-RrP-Bänder (Diagr. 4 horizontal schraffiert) entsprechen den Werten bei 680 nm und 420 nm . Die Reaktion erfolgte auf der Titandioxyd-Lackhaut, sie erscheint in Sekundenschnelle als blutrote Färbung. Vorher säuert man mit einer Mineralsäure an, das begünstigt die Reaktion. Feinstratigraphische Zusammenhänge zwischen beiden Fe-Kurvenbändern (Diagr. 4, horiz. schraffiert) lassen sich kaum, allenfalls im hangenden Drittel der Profile ausmachen. Das legt die Vermutung nahe, die heutige Verteilung des Eisens im Profil erinnere nur noch wenig an die Primärverhältnisse (oder man müßte annehmen, die Fe-Gehalte hätten in der frischen Ablagerung bereits über kurze Strecken stark verschieden sein können).

Schichtungstextur wird in den Kurvenbändern so gut wie garnicht abgebildet, im Sattelprofil 21 bezeichnenderweise noch weniger als im Muldenflöz 22 und in beiden erst im oberen Drittel; im Profil 22 aber schon früher als im Profil 21. Jedenfalls bekommen die Kurvenzüge beider Profile im oberen Teil mehr Ähnlichkeit. Der Eisengehalt ist im oberen Teil im allgemeinen geringer als unten. Das alles deutet doch mehr darauf hin, das im höheren Teil des Lagers die primären Fe-Verhältnisse stärker erhalten sind, im tieferen Lagerteil (in Profil 22 unterhalb Nr. 45, in Profil 21 unterhalb Nr. 34) die Eisengehalte zum Teil stärker sekundären Einflüssen unterliegen.

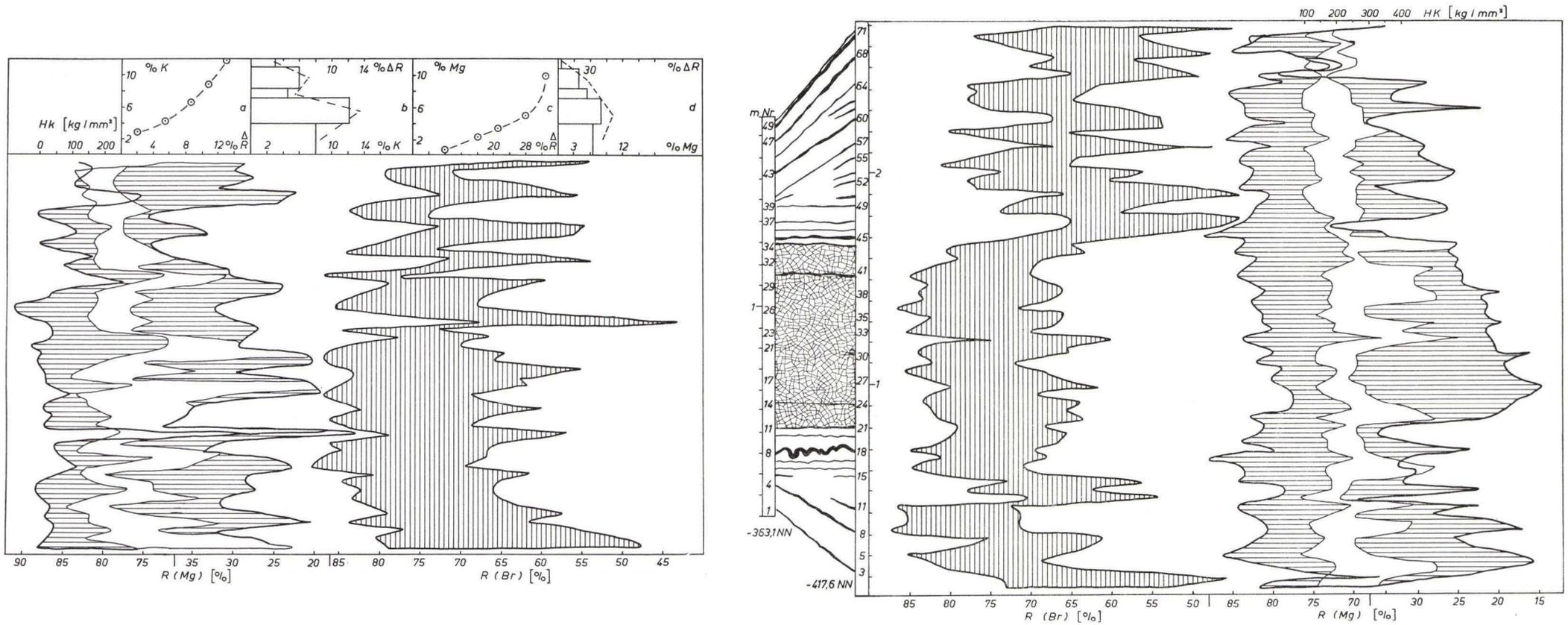


Diagramm 5. Hauptteil: Profilmesskurven der Kernbohrung 21 (links) und 22 (rechts). Horizontal schraffiertes Band $R(Mg)$: Mg-Reaktionskurve in RrP-Darstellung (Diphenylcarbazid). Es gelten die Skalen am unteren Rand, linke Skala für die linke, rechte Skala für die rechte Grenzlinie. In dem Band ausgespartes weißes Feld: Streubereich der Knoop-Mikrohärten (HK), hierfür Skalen am oberen Rand. — Vertikal schraffiertes Band $R(Br)$: Brom-Reaktionskurve in RrP-Darstellung (Fuchsinbisulfit).
 Schaubilder links oben: a) Links: Beziehung zwischen Kalium-Gehalten und ΔRr -Werten. b) Halblinks: Beziehung zwischen mittleren Kalium-Gehalten (gestrichelt) und mittleren ΔRr -Werten (Säulen) im Profil (Ordinate). c) Halbrechts: Beziehung zwischen Magnesium-Gehalten und ΔRr -Werten. d) Rechts: Beziehung zwischen mittleren Magnesium-Gehalten (gestrichelt) und mittleren ΔRr -Werten (Säulen) im Profil (Ordinate).

Reaktionen auf Magnesium (Diagr. 5)

Verfahren: Für unsere Zwecke hat sich die Reaktion mit Diphenylcarbazid am besten bewährt. Hierauf reagieren auch viele schwach-lösliche Magnesiumverbindungen (FEIGL 1960). Man bedient sich des Reagenz in alkalischer Lösung (siehe auch WELCHER 1948).

Das Reaktionsprodukt erscheint nach kurzer Zeit als rotviolette Färbung auf der Titandioxyd-Lackschicht. Läßt man die Kerne ein oder mehrere Tage stehen, so sammelt sich die Farbe über den Mg-haltigen Mineralkörnern und bildet die Texturen auf der Lackschicht ab (Taf. 3).

Die Funktion zwischen Rr-Meßwerten und Mg-Gehalten ergibt eine im Prinzip ähnliche Kurve, wie wir sie bereits bei den entsprechenden Untersuchungen des Kalium gefunden haben (die beiden rechten Schaubilder in Diagr. 5 oben).

Die RrP-Kurvenbänder (Diagr. 5, horizontal schraffiert) werden von den bei 680 nm und 490 nm gemessenen Werten eingefaßt. Das in die Kurvenbänder eingelegte weiße Band, das die Mikro-Nadelhärten bezeichnet, soll hier zunächst außeracht bleiben. Die Kurven registrieren erwartungsgemäß hohe Mg-Gehalte in den Flockensalz-Partien und in den langbeinischen Lagen der Wurmzone. Die Grenzen der Flockensalz-Partie sind durch scharfe Kurveneinschnitte markiert. Schichtung wird von den Kurvenbändern nur in der Wurmzone des Profils 22 und im Hangendabschnitt beider Profile oberhalb des Flockensalzlagers wiedergegeben. Die Kurvenschwankungen im Flockensalz des Profils 21 richten sich kaum nach Schichtgrenzen. Insgesamt möchte man annehmen, daß die Mg-Verteilung im tiefen Teil mehr, im höheren Teil oberhalb des Flockensalzes weniger auf sekundäre Vorgänge hindeutet.

Reaktion auf Brom (Diagr. 5)

Verfahren nach FEIGL (1960) mit 0,1 %iger Fuchsin-Lösung, die durch Bisulfit entfärbt wurde. Freies Brom bildet mit diesem Reagenz einen violett-gefärbten bromierten Farbstoff. Man legt die Kernproben nach dem Auftragen des Titandioxyd-Lackes auf ein Bett aus Filterpapier, das man mit heißer Chromsäure 25 %ig sättigt. Die Fuchsinbisulfit-Lösung sprüht man auf die Lackhaut. Die Chromsäure-Dämpfe dringen in den Kern und machen das Brom frei, das die Reagenz in den Lackporen augenblicklich färbt. Erfassungsgrenze nach FEIGL: 3,2 µg (bei 0,05 ml), Grenzkonzentration 1:15600.

Der Nachweis wird durch Jod und freies Chlor nicht beeinflusst und ist auch neben großen Mengen Chloriden und Jodiden geeignet. Störend können aber bestimmte organische Verbindungen, vor allem Aldehyde wirken, die aus der entfärbten Lösung wieder rotes Fuchsin freimachen. Die Möglichkeit, daß solche organische Verbindungen im Kalisalz vorhanden sind, ist nicht auszuschließen. Die Reaktion kann also nicht als unbedingt spezifisch gelten.

Andererseits geben die RrP-Bänder (Diagr. 5, senkrecht schraffiert) ein glaubhaftes Bild. Auf hohe Anteilwerte und deutliche Schichtungsverteilung deutet das Kurvenband der Bohrung 22 oberhalb des Flockensalz-Lagers, niedrigere Werte aber ebenfalls mit schichtgerechtem Kurvenband finden sich in Profil 21 über dem Flocken-

salzlager. Die stratigraphischen Zusammenhänge zwischen beiden Profilen spiegeln sich oberhalb des Flockensalzes in den Bändern noch deutlich wider.

Unterhalb dieses Lagerteiles, an der Oberkante des Flockensalzes springen beide Kurvenbänder scharf zurück und zwar in Horizonten, die stratigraphisch nicht ganz in gleicher Höhe liegen. Sie bleiben dann bis zum Liegenden auf ziemlich einheitlichem niedrigen Niveau ohne sich besonders nach dem Schichtungsgefüge zu richten. Nur in der Wurmzone der Bohrung 22 scheint noch etwas von der Schichtung im Kurvenverlauf abgebildet zu werden.

Die Beziehungen zwischen Rr-Werten und Gehalten zu erörtern, dürfte noch wenig Sinn haben, bevor nicht alle Bedenken hinsichtlich möglicher Fehlerquellen ausgeräumt sind. Zu beachten ist auch, daß in unsere Br-Reaktionskurven die wechselnden Gehalte an Kieserit und anderen bromfreien Mineralien eingehen. Deshalb können die Kurven erst nach Umrechnung mit den einschlägigen Ergebnissen von J. D'ANS & R. KÜHN (1940, 1944), A. BAAR (1944, 1955), R. KÜHN (1955) usw. verglichen werden.

Reaktion auf oxydierende Substanzen (Diagr. 3, Seite 26)

Verfahren: Die stark schwefelsaure Diphenylamin-Lösung wird auf den Titan-dioxyd-Lack aufgesprüht. Es entsteht eine blau-grüne Färbung über oxydierenden Substanzen wie Halogenaten, höheren Metalloxyden, Fe (III)-Verbindungen, Nitraten, Nitriten usw. Die Färbung entwickelt sich aus der Oxydation von Diphenylamin über farbloses N, N'-Diphenylbenzidin zu chinoidem Iminium-Ion. Anwesenheit von Chloriden fördert die Reaktion. Alkalijodide in größeren Mengen können stören, da die Schwefelsäure Jod freimacht, das braune Färbungen hervorruft. Die in Kalisalzen normalerweise vorliegenden Gehalte sind aber wohl unbedenklich. Erfassungsgrenze gemessen an Salpetersäure: 0,5 µg (bei 0,05 ml), Grenzkonzentration: 1:100000 (nach FEIGL 1960).

Das Meßergebnis findet sich in der Spalte O des Diagr. 3, Seite 26 (kreuzschraffierte Kurve) in einer Δ RrP-Darstellung, d. h. von einer Nullachse werden aufgetragen die Differenzen zwischen den Rr-Werten bei 530 nm und 680 nm.

Die Beträge im Sattelpprofil 21 liegen beträchtlich über denen des Muldenprofils. Oberhalb des Flockensalz-Lagers gehen sie in beiden Profilen stark zurück. Interessanterweise setzt die Kurve im Sattelpprofil 21 oberhalb der Tonstreifen meist mit niedrigen Werten ein, steigt bis zum nächst höheren Tonmittel und geht darüber schlagartig auf einen kleinen Wert zurück, als ob sie die Bewegungsbahn irgendwelcher aus dem Liegenden aufsteigender, oxydierender Lösungen nachzeichnete. Im Muldenprofil 22 mit seinen viel kleineren Werten ist diese Stauung der Maxima unter Tonbändern nicht so deutlich ausgeprägt.

Reaktion nach LE ROSEN auf aromatische Verbindungen (Diagr. 6)

Verfahren: 0,2 ml 37 %iger Formaldehyd und 10 ml konzentrierte Schwefelsäure. Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Polyphenolen, Thiophenen usw. entstehen verschieden gefärbte Produkte je nach chemischer Konstitution (rot, gelb,

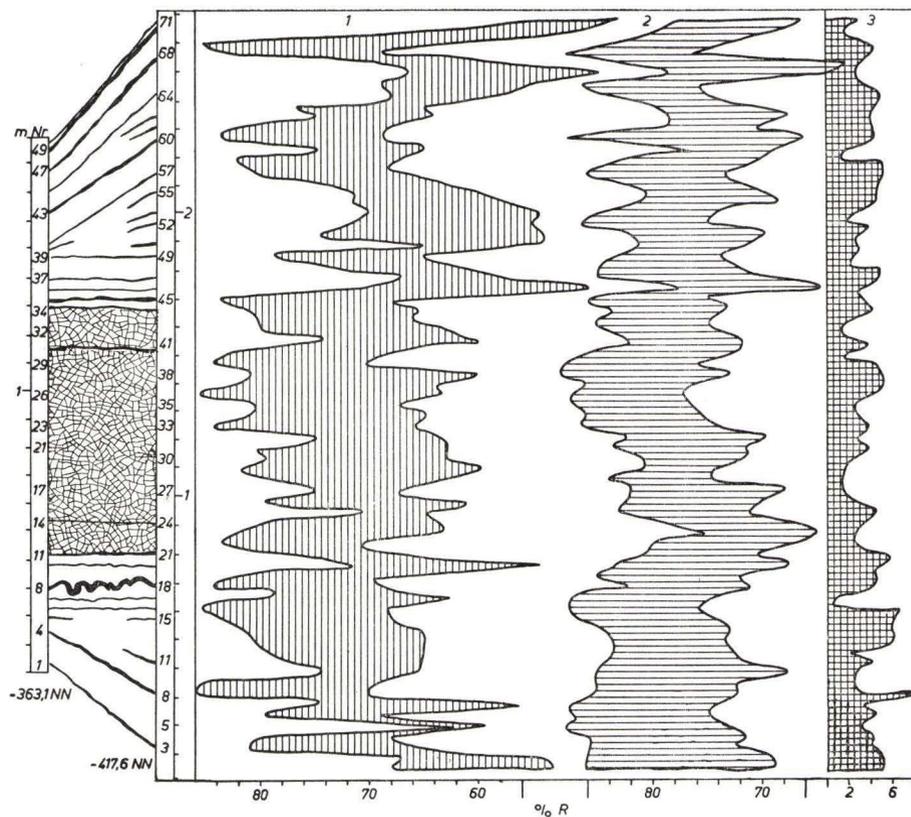
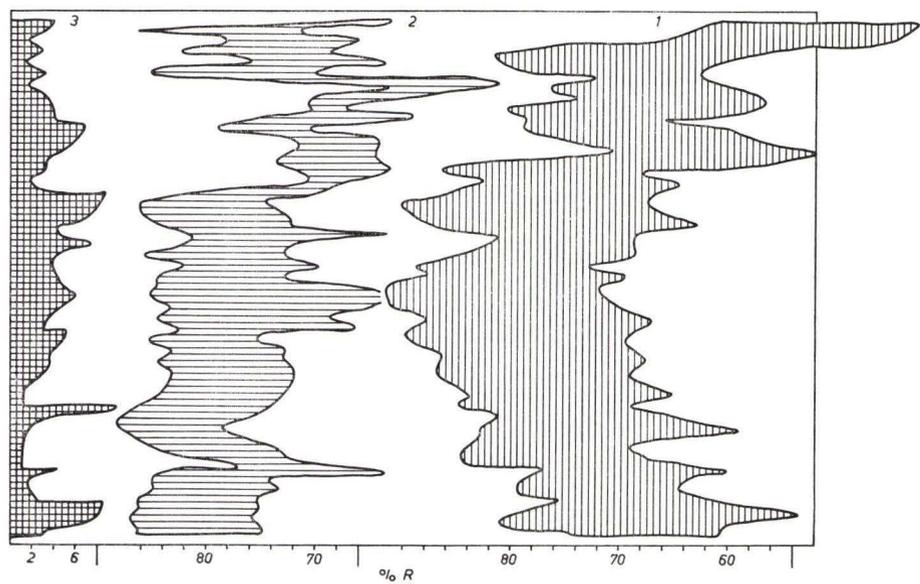


Diagramm 6. Profilmeßkurven in RrP-Darstellung der Kernbohrung 21 (links) und 22 (rechts). Kurve 1 (vertikal schraffiert): Reaktionskurve auf Aromate (Le Rosen). Kurve 2 (horizontal schraffiert): Reaktionskurve auf kupplungsfähige Bindungen (Ehrlich). Kurve 3 (kreuzschraffiert): Reaktionskurve auf Aminosäuren (Ninhydrin).

grün, blau usw.). Man trägt zuerst die konzentrierte Schwefelsäure auf die Lackhaut. Kommt es dabei zu Färbungen, kann es sich auch um andere organische Verbindungen handeln. Dann wird das Reagenz aufgesprüht. Die Reaktion erfolgt zögernd. Die Farben werden über längere Zeit immer intensiver (Analyt. Chemistry, 24, 1952).

Bei unseren Kernen spielen die zarten meist gelblichen Farben teils ins Braune, teils ins Orange, teils ins Grünliche. Die Rr-Kurvenbänder (1, vertikal schraffiert in Diagr. 6) geben die Filterwerte bei 680 nm und 420 nm wieder.

Dem Versuch lag folgende Überlegung zugrunde:

Charakteristische organische Verbindungen müßten sich zur Feinstratigraphie besser eignen als einzelne Elemente. Wenn sich schon vieles von organischen Resten strukturbietend im Salz erhält, wie zum Beispiel Sporen und Hölzer, müßte das auch für stabile chemische Verbindungen gelten.

Tatsächlich werden in den LE ROSEN-Kurven die feinstratigraphischen Beziehungen so detailliert aufgezeigt wie in kaum einer anderen. Nur im Flockensalz-Horizont des Sattelpfils 21 erscheinen die Werte stark erniedrigt und wenig kontrastreich, oberhalb des Flockensalzlagers in beiden Profilen aber gut entwickelt. Insgesamt, so möchte man glauben, scheinen die aromatischen Verbindungen mit zu den stabilsten, am wenigsten von Umwandlungen beeinflussten Bestandteilen im Kalilager zu zählen.

Diazo-Reaktion auf kupplungsfähige Verbindungen (Diagr. 6)

Verfahren nach EHRlich (Z. klin. Med. 5, 1882): Sulfanilsäure 0,5 %ig in 2 %iger Salzsäure und Natriumnitrit-Lösung 0,5 %ig werden auf die Titandioxyd-Lackoberfläche gesprüht. Danach fügt man Natriumkarbonat-Lösung 10 %ig zu. Gefärbte Produkte entstehen vor allem mit Phenolen und aromatischen Aminen.

Die horizontal schraffierten Kurvenbänder 2 enthalten das Ergebnis in den Spektralbereichen 530 nm und 420 nm. Bereits ein kurzer Vergleich der beiden Profildänder lehrt, daß mit diesen Verbindungen feinstratigraphisch viel weniger anzufangen ist, als mit denen der LE ROSEN Reaktion. Man mag vielleicht noch einige lockere Zusammenhänge erkennen, jedenfalls scheint die Verteilung dieser organischen Gruppen im Profil stärker auf sekundäre Einflüsse zurückzuführen sein. Teilweise sind es dieselben Verbindungen, die sich auch am Zustandekommen der LE ROSEN-Reaktion beteiligen, scheinen dort aber bei der Reaktion nicht ausschlaggebend mitzuwirken.

Ninhydrin-Reaktion auf Aminosäuren (Diagr. 6)

Verfahren (nach FEIGL 1960): Die 0,1 %ige Ninhydrin-Lösung in Zitratpuffer wird auf die Lackoberfläche aufgetragen und diese anschließend erwärmt.

Die Farbreaktion erfolgt nur zögernd und bleibt so schwach, daß sie mit dem Auge kaum erkennbar ist. Die hochempfindlichen Photozellen registrieren doch erhebliche Werte. Diese sind in den kreuzschraffierten Kurven 3, Diagr. 6 in Δ RrP-Darstellung aufgetragen. Die Differenz ergibt sich aus den Rr-Reaktionen bei 680 nm und 420 nm.

Daß eine Reaktion auf diese hochkomplizierten und überaus empfindlichen Verbindungen überhaupt positiv ausfiel, war schon überraschend. Andererseits konnte

ernstlich kaum erwartet werden, daß sich feinstratigraphisch verwertbare Beziehungen finden ließen. Die Antwort war völlig eindeutig: Das Sattelprofil 21 entwickelt insgesamt kräftigere Reaktionen als das Muldenprofil 22. Ähnlich wie beim Test auf oxydierende Verbindungen steigen die Werte unterhalb der Tonlagen oftmals besonders hoch an und brechen darüber bis auf sehr geringe Beträge ab. Die Eiweiß-Stoffe sind folglich wohl erst sekundär in jüngerer Zeit, vielleicht mit Lösungen, in die Profile eingewandert und für feinstratigraphische Untersuchungen ohne Belang.

Prüfung der Mikro-Nadelhärte

Verfahren

Als Prüfungsinstrument stand der Kleinhärteprüfer Duriment (opt. Werke E. LEITZ) zur Verfügung, der nach folgendem Prinzip arbeitet: Eine feine Diamantnadel dringt unter vorgegebener Belastung in den Prüfkörper ein. Sie hinterläßt einen Eindruck von quadratischem Querschnitt, dessen diagonale Längen an einer Mikrometerteilung in mikroskopischer Beobachtung abgelesen werden. Diese lassen sich in gebräuchliche Maßeinheiten (Vickershärte, Knoopshärte) umrechnen.

Das Verfahren ist schnell und einfach, eignet sich aber nicht für jedes Prüfmaterial. Scharfe symmetrische Nadel-Eindrücke sind im allgemeinen Voraussetzung für genaue Ergebnisse und stellen gewisse Anforderungen an die Homogenität und Plastizität des Materials. Metalle und Kunststoffe zum Beispiel eignen sich sehr gut, Minerale verhalten sich oft zu spröde, brechen an den Kanten des Eindruckes aus oder geben entsprechend der Anisotropie ihrer Kristalle schiefe Eindrücke. Bei Kalisalzen kommt man, wie die Versuche zeigten, zu brauchbaren Resultaten, wenn man einige Vorichtsmaßnahmen beachtet.

Als Prüffläche wurden die unpolierten Schnittflächen der längsgeteilten Bohrkerns benutzt. Die Auflagerung erfolgt in drei Punkten auf hartem Plastelin, die Prüffläche wird horizontal eingerichtet. In den Steinsalz- und Sylvin kristallen hinterläßt die Nadel meist scharfe gut meßbare, wenn auch nicht ganz symmetrische Eindrücke. Schwierigkeiten machen die feinen und zähen Kieserit-Aggregate, die oftmals nicht an der Nadelflanke zerschneiden, sondern in der Umgebung des Eindruckes einen Einwölbungskegel hinterlassen. Meist wird der Rand des eigentlichen Eindruck-Kegels dann doch durch eine schärfere Kante markiert, ist das nicht der Fall, dann muß die Messung verworfen werden. Ebenso verworfen werden alle stärker deformierten oder an den Kanten ausgebrochenen Eindrücke.

Im Meßmikroskop des Prüfgerätes sind bei geeigneter Stellung der Lampe die Eindrücke gut erkennbar. Man erkennt auch die Gesteinstextur, kann also Korngrenzen, Spaltflächen und ähnlichen Schwäche zonen aus dem Wege gehen; die Identifizierung der Minerale macht aber in dieser Optik Schwierigkeiten. Welche Mineralien man getroffen hat, kann man mit Sicherheit erst später feststellen, wenn man auf ein anderes Mikroskop übergegangen ist. Über jede der photometrisch untersuchten Probepunkte von ca. 30 mm Durchmesser wurde ein Netz von 20 Eindrücken gelegt. Diese ordnen sich in der Längsrichtung des Profils zu zwei parallelen Reihen, jeweils 5 mm von der Mittelachse des Kernes entfernt, mit einem vertikalen Punktabstand von 2,5 mm.

Auswertung der Nadeleindrücke (Diagr. 3, Seite 26)

Die Meßergebnisse sind hier in KNOOP-Härten (HK) nach der Formel $HV = 14,23 \cdot 10^3 P/1^2$ umgerechnet. Mißt man die Prüfkraft P in Gramm, die Länge der großen Eindruck-Diagonalen in μ , dann erscheint das Ergebnis in kg/mm^2 . Zur Bestimmung der KNOOP-Härte aus den Durimet-Meßwerten haben die opt. Werke LEITZ Tabellen herausgegeben. Die zwanzig Messungen einer Meßfläche wurden dann auf fünf Durchschnittswerte gemittelt und diese über die Kernprofile graphisch aufgetragen (Diagr. 3, linke Spalte jeder Tafelhälfte). Zu jeder Probenummer gehören also 5 Härte-Durchschnittswerte, die über einen bestimmten Härte-Bereich streuen. Kurven verbinden die Meßpunkte und zwar je eine die Punkte größter und kleinster, zweitgrößter, zweitkleinster und mittlerer Härte.

Es ergibt sich so ein Kurvenband, das in sehr harten Schichten stark nach rechts ausweicht, in weichen Lagen nach links, in Schichten mit verschiedenen harten Komponenten sehr breit und in einheitlicheren Gesteinen entsprechend schmaler ist. Die Zahlengrößen in kg/mm^2 erscheinen für Salze ungewöhnlich hoch. Man kann sie aber nicht ohne weiteres mit den Maßzahlen anderer Verfahren wie Zylinderdruckhärte, Ritzhärte, Vickershärte usw. vergleichen. Die KNOOP-Härten in unseren Salzprofilen liegen etwa zwischen denen von Blei und Aluminium, erreichen maximal die Werte mittelharten Messings. Die Absolutwerte sind möglicherweise durch die Plastizitätseigenschaften der Plastelin-Unterlage beeinflusst. Das kann unberücksichtigt bleiben, da die Versuchsbedingungen konstant gehalten wurden und hier nur die Relativwerte betrachtet werden.

Ergebnisse der Härtemessungen

Was nun besonders interessiert, sind nicht die Härteunterschiede zwischen den einzelnen Mineralen, sondern die zwischen den einzelnen Schichten der Profile. Untersucht man die Härten der einzelnen Mineralkomponenten einer Meßfläche, so kommt man meist zu keinen anderen Verhältnissen wie sie mit anderen ähnlichen Verfahren gefunden wurden, z. B. mit Kegel- und Schneidendruck (F. RINNE & W. HOFMANN 1932). Nach abnehmender KNOOP-Härte geordnet, erhält man die Reihenfolge Anhydrit, Kieserit, Steinsalz, Sylvin.

Die KNOOP-Eigenschaften eines Minerals sind im Profil aber keineswegs konstant, sondern können um mehrere hundert Prozent schwanken, wie die Kurvenbänder zeigen. Im Durchschnitt übertrifft bei kaum abweichendem Stoffbestand das Sattelprofil 21 an KNOOP-Härte das Muldenprofil 22 um fast die Hälfte. Anomalien von hoher Härte finden sich im Flockensalzlager beider Profile stark angereichert, in der Wurmzone treten die Anomalien etwas zurück, im Lagerteil oberhalb des Flockensalzes, über einer markanten Anomalie an dessen Oberkante bleibt das Kurvenband völlig normal. Die Anomalien kommen also nur in bestimmten Lagerteilen vor, liegen auch mit ihren Spitzen ungefähr, aber nicht genau in gleichen stratigraphischen Niveaus, die KNOOP-Bezugsflächen beider Profile stimmen nicht ganz mit den stratigraphischen Bezugsflächen überein.

Härteanomalien dieser Größenordnung sind nur als Ausfluß der Tektonik verständlich, in Kaliflözen kennt man solche Erscheinungen schon länger. Daß sich Salze

nach Belastung und Verformung verfestigen, ist bereits an vielen Experimenten belegt. KUSNETZOW & SEMENTZOW (1931) erzielten an Steinsalzkrystallen eine Erhöhung der Fließgrenze, um den halben bis über dreifachen Wert, JOFFE (Z. Phys. 22, 1924) glaubt sogar, daß sich durch Fließvorgänge die Zerreißfestigkeit auf den zwölfwachen Wert steigern läßt. STAMATIU (Habilitationsschrift Freiberg 1936) hat Steinsalzproben verschiedener Gruben im Karpathengebiet auf Druckfestigkeit geprüft und charakteristische Unterschiede gefunden je nach der Lage der Gruben im tektonischen Luv oder Lee des Karpathenbogens. Die Salze hoher Druckfestigkeit zeigten die tektonischen Deformationen auch im mikroskopischen Bild (siehe auch unsere Taf. 4). SPACKELER & SIEBEN (1944) weisen auf experimentelle Untersuchungen von GREENWALD & HOWARTH im Kaliföz Carlsbad von New Mexico hin, die zu ähnlichen Ergebnissen führten. Die Verfestigung des Hartsalzes durch Fließvorgänge oder Verformung haben BORCHERT & STÖCKE (1936) untersucht, H. BORCHERT zog 1940 daraus den Schluß, daß die entsprechenden Gesteine schon im Gebirgsverband eine natürliche Verfestigung erlitten haben.

Wie eine Druckbelastung die Eigenschaften eines Salzkörpers verändert, haben besonders die Arbeiten von W. SCHMIDT (1939) und W. DREYER (1955) gezeigt. Setzt man einen Salzkörper steigender Druckbeanspruchung aus, so prägt sich seine Fließgrenze in immer höhere Werte um. Wachsende Dreiachsigkeit der Belastung scheint in gleichem Sinne zu wirken. Die neue Grenze zwischen elastischem und plastischem Verformungsverhalten wird bei nachfolgenden Belastungen fast genau reproduziert.

Wenn sich auch die Nadel-Prüfungen nicht ohne weiteres mit Druckversuchen vergleichen lassen, so dürfte die Stärke des bleibenden Nadeleindrucks von den plastischen Eigenschaften des Körpers proportional abhängig sein. Eine andere Frage ist, ob sich diese von der Tektonik aufgezwungenen Festigkeitseigenschaften ewig halten, oder ob der Körper früher oder später in seine alte Natur zurückfindet. MAHNKE (1934) glaubt, daß die Erholung umso schneller vor sich ginge, je kurzfristiger die Belastung gewesen sei. Das würde bedeuten, daß bei tektonischen Beanspruchungen in geologischen Zeitmaßen auch mit einer Rekreation im geologischen Zeitmaß zu rechnen ist. Kommt es jedoch zwischendurch zu Umkristallisationen, so können alle Spuren der Überprägung gründlich gelöscht werden (H. BORCHERT 1959). Hieraus ist zu folgern, daß das vorliegende KNOOP-Härte-Bild aus einer Zeit nach der letzten größeren Umkristallisation stammt.

Zumindest scheint es also nach allen bisherigen Beobachtungen und experimentellen Erfahrungen berechtigt, die KNOOP-Härte-Anomalien unserer Profile als Abbilder tektonischer Spannungsspitzen zu bewerten. Daraus folgte: Im Sattelprofil müssen die Spannungen stärker gewesen sein als im Muldenprofil. Ihre horizontal gerichtete Komponenten verteilten sich im Profil laminar und erzeugten in bestimmten Schichten Spannungsspitzen vor allem im heutigen Flockensalz-Lager und an dessen Oberkante. Das Gebiet darüber erscheint auffallend gering beansprucht.

Diese Feststellungen beziehen sich wohl gemerkt bisher nur auf die vorliegenden zwei Profile. Auch interessiert hier in erster Linie das methodische Ergebnis. Es kann absolut noch nichts darüber gesagt werden, ob und wie weit sich die Feststellungen verallgemeinern lassen.

Vergleich der verschiedenen Meßergebnisse

Wie die Beziehungen zwischen KNOOP-Härte und Mg-Reaktionskurve (Diagr. 5, hinter S. 34, weißes Feld in horizontal schraffiertem Band) zeigen, liegen die Festigkeitsspitzen häufig in Mg-reichen Lagen. Hier sind aber genau wie der Kieserit auch Sylvin und Steinsalz hochverfestigt. Profil 21 hat kaum mehr Mg als Profil 22 ist aber dennoch um ca. 50 % härter.

Ganz auffällig ist der Zusammenhang zwischen KNOOP-Härten und Farbe. Diagr. 2, Seite 22 enthält in Horizontalschraffur die Härte-Maxima jedes Profilmesspunktes. Man erkennt deutlich, wie sich die Δ RP-Kurven des sichtbaren Spektralbereiches vor den Härtespitzen nach rechts zusammendrängen. Das bedeutet, in diesen Gebieten ist die Remission der längerwelligen Bereiche gestiegen (etwa entsprechend Schaubild b oben Mitte gegen Schaubild a oben links im Diagr. 2). Dem menschlichen Auge erscheint diese Änderung meist als hellere gelbliche Verfärbung gegenüber den mehr grauen oder grauweißen Tönen der anderen Schichten. Ganz offenbar ist die Verfärbung im Sattelprofil 21 viel stärker entwickelt als im Muldenprofil 22, bei beiden aber besonders stark im Flockensalz-Abschnitt, weniger in der liegenden Wurmpartie, am wenigsten im Hangenteil. Dieses Bild und einige später noch zu erwähnende Vergleiche mit anderen Meßergebnissen deuten tatsächlich auf Zusammenhänge zwischen Härtespitzen und bestimmten Farbanomalien, d. h. auf Verfärbungen durch Druckspannungen (ohne daß damit jeder Farbwechsel in den Profilen in dieser Weise gedeutet werden darf.)

Dem Phänomen der Druckfärbung ist man gerade an Alkalihalogeniden in einer Unzahl von Arbeiten nachgegangen. Soweit ich die Literatur übersehe, hat man Druckverfärbungen besonders an Steinsalz und Sylvin erzeugen können, die entstehenden Farben spielen aber meist ins Graublau (K. PRZIBRAM 1927 b). Wesentlich stärkere und intensivere Farben erhält man, wenn das Salz nach dem Druckversuch einer radioaktiven Strahlung ausgesetzt wird. Deformiert man ein Steinsalz-Spaltstück durch einseitigen Druck von ca. 100 kg/cm² plastisch, so färbt es sich bei nachfolgender Radium-Bestrahlung rascher und tiefer gelb als ein unverformtes (K. PRZIBRAM 1927 a). Biegt man einen Steinsalzkristall, so färben sich bei der anschließenden Bestrahlung die stärker beanspruchten Außenfasern deutlicher als die neutrale Faser (A. SMEKAL 1927 a, b). Einfache Schiebungen in Steinsalzkristallen durch einseitige Drucke führen nach Bestrahlung ebenfalls zu auffälligen Verfärbungen zwischen Gelb und Blau. Alle diese Farberscheinungen dürften wohl mit einer bei diesen Experimenten verursachten Störung des Kristallgitters zusammenhängen. Daß sich solche Experimente mit unseren Beobachtungen vergleichen lassen, wird klarer, wenn die Fluoreszenz-Kurven 1—7 (horizontal gestreift), Seite 26 in die Betrachtung einbezogen werden. Die Maximalwerte der Fluoreszenz liegen wie die der KNOOP-Härten im Flockensalz-Bereich, sie sind im Sattelprofil 21 stärker ausgebildet als im Muldenprofil 22, oberhalb der Härte-Anomalie an der Flockensalz-Oberkante, sinken auch die Fluoreszenz-Werte schlagartig ab. Schichten mit Härte-Anomalien zeigen meist irgendwelche Fluoreszenz-Anomalien. Zieht man nun noch die Kalium-Reaktionskurve des Diagr. 3, Seite 32 zum Vergleich heran, kommt man einer weiteren Merkwürdigkeit auf die Spur. Die Maxima der Fluoreszenz fallen fast immer mit den Maxima der K-Gehalte zusammen. Die Beziehungen sind aber nicht quantitativ, sondern erhalten erst

Proportionen, wenn man die KNOOP-Härte-Kurve mit betrachtet. Dann kommt man zu dem Ergebnis: Schichten mit starker Verfärbung und hoher Fluoreszenz sind solche, die mit hohen Kalium-Gehalten und hohen Knoop-Härte-Werten zusammenfallen.

Experimentelle Erfahrungen über ähnliche Zusammenhänge sind reichlich bekannt. K. PRZIBRAM (1924) entdeckte an Steinsalzproben mit Sylvinverwachsungen verschiedener Vorkommen in gewöhnlichem Licht eine orangerote Fluoreszenz, wenn eine Radium-Bestrahlung vorweggegangen war, solche Effekte werden als Radio-Photolumineszenz (PRZIBRAM 1921) bezeichnet. Mechanische Einwirkung wie Pressung, Reibung usw. mit nachfolgender Radium-Bestrahlung erzeugt starke Lumineszenz-Erscheinungen, genannt „Radio-Tribolumineszenz“ (J. TRINKS 1938).

Von den natürlich vorkommenden Salzen scheint das Haller Gelbsalz in seinem Remissions-Spektrum starke Anklänge an unsere verfärbten Salze zu haben, wenn man den Angaben von E. EYSANK (1936) und L. WIENINGER (1950) folgt. K. PRZIBRAM (1953) notiert folgende Eigenheiten: Haller Gelbsalz zeigt im Naturzustand Thermolumineszenz und nach TRINKS (1938) auch Tribolumineszenz. Röntgenaufnahmen deuten auf mäßige Störungen im Gitter hin. PRZIBRAM (1953): „Es kann nach all dem nicht bezweifelt werden, daß das Haller und Hallstätter Gelbsalz von Natur aus durch Druck oder Verunreinigungen zur Verfärbung prädestiniert ist und daß seine Gelbfärbung die hier erstmalig in der Natur festgestellte primäre Bestrahlungsfarbe und somit eine Vorstufe zur Blaufärbung darstellt, wie denn auch Blausalz gelegentlich im Bereich des Gelbsalzes vorkommt.“

Nach Ergebnissen von O. DREXLER (1952), der die Ausbeute bei β -Strahlenverfärbung bestimmt hat, würde der normale Kalium-Gehalt des Steinsalzes von 10^{-3} g/kg Salz wohl für eine Gelbfärbung nicht aber für eine Blaufärbung ausreichen. U. STORCK (1954) macht aber wohl mit Recht darauf aufmerksam, daß man auch die Wirksamkeit des benachbarten in großer Menge im Sylvin gebundenen Kalium beachten muß. Erst damit würde der in unseren Profilen offensichtliche Einfluß der Gesamt-Kaliumgehalte auf Verfärbung und Fluoreszenz auf diese Weise erklärbar.

Zur Frage des „Blauen Salzes“, das im Werra-Gebiet verbreitet vorkommt, wollen wir hier absolut keine Stellung nehmen, das sei anderen Fachgebieten überlassen. Zwei Feststellungen von PRZIBRAM (1953) fielen uns aber auf: Bei der Untersuchung eines stark gefärbten Blausalzes von Staßfurt-Leopoldshall prüfte man die Brinellhärte und notierte wesentlich größere Härten als bei gewöhnlichem Steinsalz. Die Kugeldruckprobe nach Brinell ist ein dem Nadelversuch sehr verwandtes Verfahren. An Blausalzen wird, was noch erwähnt werden soll, Thermolumineszenz beobachtet.

Wenn man von zwei Profilen allein überhaupt etwas folgern darf, dann allenfalls, daß die Ergebnisse sich den heutigen Vorstellungen in vernünftiger Weise einordnen. Das ließe sich so zusammenfassen: In den Profilen sind die Fluoreszenzen (Diagr. 3) und die Verfärbungen (Diagr. 2) offensichtlich von zwei anderen, untereinander völlig unabhängigen Größen abhängig, nämlich von der KNOOP-Härte und der Kalium-Reaktionskurve. Sieht man mit guten Gründen in der KNOOP-Härte-Kurve ein Maß für die tektonische Vorbelastung, in der Kalium-Reaktionskurve ein Maß für den Gesamt-Kaliumgehalt der Schichten, so erscheinen alle diese Beziehungen im Lichte der Literatur gut erklärbar.

Primäre Fazies-Merkmale in den Diagrammen

Nur stellenweise ist es den verschiedenen Einflüssen gelungen, das ursprüngliche Schichtungsgefüge zu verwischen. In den größten Teilen des Profils bleibt es auch dem Auge erkennbar, besonders als Wechsellagerung heller und dunkler offensichtlich tonig-bituminöser Lagen, auf Zentimeter oder Dezimeter erkennbar. Das lichtelektrische Meßauge zeichnet diese Schichtfolge noch auf, wenn die Empfindlichkeit des menschlichen Auges lange versagt. Es zeigt uns am Beispiel des Muldenprofils 22 (Diagr. 1 rechts Seite 17), daß ursprünglich das Flockensalz genau so fein gegliedert war, wie die anderen Partien, erst mit zunehmender Umkristallisation (Profil 21) verschwindet das Primärgefüge in der natürlichen Remission.

Beim Vergleich mit den anderen Kurvenbändern fällt auf, daß einige von ihnen den primären Schichtrhythmus in kontrastreicher Weise widerspiegeln, fast noch besser als es die natürliche Remission vermag, hier ist besonders die LE ROSEN-Reaktionskurve auf aromatische Verbindungen zu nennen (Diagr. 6, Kurve 1, nach S. 36). Diese wohl teilweise recht stabilen organischen Verbindungen scheinen ursprünglich lagenweise besonders in tonigen Schichten angereichert zu sein. Schichten mit deutlicher LE ROSEN-Reaktion haben meist eine dunkelgraue Naturfarbe. Eine Proportion zur natürlichen Remission (Diagr. 1) besteht aber nicht, da diese Kurve von der Lichtdurchlässigkeit der Salzproben mitbeeinflusst wird. Jedenfalls hat es den Anschein, als ob die LE ROSEN Aromat-Kurve vor allem auf die Gehalte an dunkelfarbigem Bitumen der primären Fazies anspricht. Deshalb wohl auch die gute Konnektierbarkeit der beiden Profilkurven, die noch mehr Einzelheiten zeigen würden, wenn die übrigen Meßpunkte des sichtbaren Spektralbereiches mit berücksichtigt würden, da auf verschiedene aromatische Bindungen mit verschiedenen Farbeffekten reagiert wird. Nach den bisherigen Erfahrungen an den vorliegenden Profilen läßt sich sagen, daß die LE ROSEN Reaktionskurve, die Kurve der natürlichen Remission und die Kalium-Reaktionskurve die meisten Anhaltspunkte für die Korrelation liefern.

Die Reaktionskurven für Fe (Diagr. 4, Seite 32), Br, Mg (Diagr. 5, nach S. 34) und abgeschwächt auch die Diazo-Kurve (Diagr. 6, nach S. 36) besitzen einige ähnliche Tendenzen. Oberhalb des Flockensalzlagers folgen die Kurven dem primären Schichtungsgefüge. Meist beginnt das unmittelbar über der schärfer ausgeprägten Oberkante des Flockensalzes, wo die sekundären Erscheinungen wie Verfärbungen, Fluoreszenz, anomale Härte und der Gehalt hoch oxydierter Verbindungen rapide zurückgehen. In der liegenden Wurmzone erscheinen die Schichtgrenzen mehr, im Flockensalz-Horizont am meisten verwischt und die Gehalte durchweg anomal verändert. Im Sattelprofil 21 prägen sich diese Sekundäreinflüsse allgemein stärker aus als im Muldenprofil 22.

Rein sekundäre Bildungen scheinen die Reaktionskurve der hochoxydierten Bestandteile (0 in Diagr. 3, Seite 26) und die Reaktionskurve für Aminosäuren (3 in Diagr. 6, nach S. 36) widerzuspiegeln. Beide Reaktionen sind im Sattelflöz 21 besonders kräftig ausgebildet. Dort steigen die Werte unter Tonmitteln an, um darüber steil abzufallen, besonders wenn eine Lage hoher Belastungshärte folgt. Bezeichnend ist der Rückgang der Werte oberhalb des Flockensalzlagers. Es sieht so aus, als würde der Weg von Lösungen nachgezeichnet, die aus dem Liegenden der Sättel aufgedrungen und auf laminaren tektonischen Scherflächen in die Muldenbezirke vorgedrungen

sind. Vielleicht sind so die Aminoverbindungen als Verunreinigungen ins Lager gekommen. Aber von zwei Profilen allein aus ist das ernstlich nicht diskutierbar.

Zur Frage der Bildung und Umbildung

Aus den vorliegenden methodischen Versuchen an zwei Profilen kann selbst mit Vorsicht und unter Vorbehalt nichts allgemeingültiges gefolgert werden. Immerhin haben die Ergebnisse doch viele Anklänge an Vorstellungen gebracht, wie sie bereits F. BESSERT (1933, 1935) von der Primär- und Sekundär-Genese des Werra-Salzes entwickelte. Hiernach könnte zwar neben der Schichtung auch eine Großgliederung des Profils in der primären Ausscheidungsfolge vorgeprägt worden sein, z. B. infolge einer stärkeren Ausscheidung von Hexahydrat im Bereich der Wurmzone und einer Zunahme des carnallitischen Anteils in den höheren Partien. Die Schichtfeingliederung jedenfalls dürfte im Gegensatz zum heutigen Bild ursprünglich auch im heutigen Flockensalz-Abschnitt ausgebildet gewesen sein.

Weiterhin deuten alle Unterschiede wie sie zwischen Sattel- und Muldenprofil bestehen, auf spätere Veränderungen hin und zwar immer in dem Sinne, daß das Sattelprofil stärker beeinträchtigt wurde als das Mulden-Profil. Ein Zeitplan dieser Veränderungen, etwa im Sinne von R. KOKORSCH (1960) läßt sich aus unseren begrenzten und relativ einseitigen Ergebnissen naturgemäß noch nicht entwickeln, offensichtlich überschneiden sich auch die Vorgänge in komplizierter Weise. Jedenfalls muß in den beiden Profilen die tektonische Beanspruchungsphase, die zur Herausbildung der Härte-Anomalien führt, der Haupt-Umkristallisation nachgefolgt sein. Denn die Anomalien sind auf die mechanischen Gegensätze des Flockensalzlagers und seiner Dach- und Liegendpartien abgestimmt. Auch würde eine umfassende jüngere Umkristallisation die Härtegegensätze verwischt haben. Damit ist natürlich nur etwas über das Ende, nicht über den Beginn der tektonischen Beanspruchung ausgesagt. Die Ursache der Mächtigkeitsverringerung in den Vertaubungsgebieten läßt sich aus zwei Profilen nicht ergründen. Den dem Sattelprofil 21 fehlenden Stücken ist keine Besonderheit zuzugehen außer ihrer Position symmetrisch oberhalb und unterhalb des Flockensalz-Lagers, als wäre hier Mobilisation an die Stelle von Kompression getreten. Das erinnert zweifellos an die von O. AHLBORN (1955) vom Werra-Gebiet aus entwickelten Vorstellungen. Als „Dynamische Thermometamorphose“ i. S. LOTZES hat W. HOPPE (1958, 1960) diese bei AHLBORN beschriebenen Prozesse der jungmesozoischen Tektonik zugeschrieben.

Daß Lösungen aus dem Liegenden in das Lager aufgestiegen sind und zwar im Sattelgebiet, und diese sich laminar in die Muldentteile verbreitet haben, darauf könnte die Oxydations-Kurve zu deuten, vorausgesetzt spätere Profile bestätigen das Bild. Daß die Vorstellung nicht abwegig ist, sondern oft einen wesentlichen Vorgang in der Metamorphose der Salze betrifft, zeigen u. a. die Arbeiten von BORCHERT, BAAR, STORCK, KOKORSCH u. a. Der Vergleich mit den Härtekurven läßt vermuten, daß dieser Prozeß die Verfestigungsphase überdauerte. Darauf deutet auch das Vorkommen von Aminosäuren in den betroffenen Zonen. So labile chemische Verbindungen können nur als junge Verunreinigungen in das Lager gelangt sein. Aber auch diese Erscheinung wäre an weiteren Profilen zu prüfen.

Erst nach Fertigstellung des Manuskriptes erhielt ich die Arbeiten von W. HOPPE (1958, 1960) über das Werra-Revier. Folgender Satz (1958, S. 46, 47) sei zitiert: „So führt die Untersuchung zu dem Ergebnis, daß zwei zeitlich auseinanderliegende Metamorphosen bestehen, die aus diesem Grund verschieden sein müssen. Im Zusammenhang mit der jungmesozoischen Tektonik bildet sich unter gemeinsamer Wirkung von Lauge und Druck unter höheren Temperaturen die Lagerstätte im wesentlichen in der heute vorliegenden Form (dynamische Thermometamorphose). Im Tertiär oder später gestaltet die Hydrometamorphose das Lager, wobei die umwandelnden Wässer im Gefolge der Basalte hochsteigen können oder seitlich vom Salzhang oder Salzspiegel zutreten oder Spalten im Salzgebirge bis in das wasserführende Hangende hinaufreichen.“

Offenbar weisen unsere andeutungsweise vorliegenden Ergebnisse in dieselbe Richtung.

Erläuterungen zu den Tafeln

Die Tafeln 1 und 2 zeigen die Kernoberfläche nach der Kalium-Reaktion, Tafel 3 die der Magnesium-Reaktion des Profils 21. Die Bildfolge beginnt jeweils links unten mit der Lager-Basis und endet rechts oben mit dem Hangenden.

Kern 22 erfaßt zwei liegende Steinsalzbänkchen (Taf. 1 Fig. 1). Auf den Meßflächen 2, 3 (Taf. 1 Fig. 2, 3) erscheint ein unregelmäßig auf Nestern verteiltes, kaum schichtig angeordnetes Kalium-Reaktionsprodukt, dem die erste Kurvenspitze in Diagr. 4, Seite 32 entspricht.

In dieser Höhe setzt Profil 21 ein mit einer sehr kaliumreichen Lage, deren Gehalt sich aber nach oben verliert (Taf. 2 Fig. 1).

Das Minimum über der tiefsten Kurven-Doppelspitze im Kalium-Profil 22, Diagr. 4 entspricht der Fig. 4 mit dem aufsteigenden Steinsalzgang. Dann sind einige Proben ausgelassen bis zum Kurvental Nr. 12, ca. 50 cm über dem Liegenden, abgebildet auf Taf. 1 Fig. 5, eine im Hangenden und Liegenden scharf begrenzte kaum 20 mm starke Steinsalz-Lage ohne jede Kalium-Reaktion.

In Taf. 1 Fig. 6 ist die Unterkante des Flockensalz-Lagers dargestellt. Die beiden Sylvin-Streifen liegen bereits über dem tonigen Grenzband. Die starke Kalium-Reaktion im Flockensalz deckt praktisch die ganze Oberfläche zu und verwischt die Texturen. Deshalb gehen wir mit Fig. 7, 8 auf Taf. 1 gleich auf den höheren Lagerteil mit den Proben 38—41 über. Der untere schwarze Streifen auf Fig. 7 kennzeichnet ein Hartsalz mit hohem Sylvinanteil, der oberhalb der scharfen Grenze zugunsten von Steinsalz stark zurücktritt. Der hell schimmernde Untergrund auf Fig. 8 besteht vorwiegend aus Steinsalz. Die Meßwerte entsprechen der Kalium-Depression in den Proben 40, 41 (Diagr. 4). Fig. 9 läßt ein unregelmäßiges, schief liegendes sylvinitisches Bändchen erkennen, unmittelbar über dem Flockensalz gelegen. Fig. 10—12 kennzeichnen die Folge der halitreichen Bänke über dem Flockensalz, der dunkle Sylvin-Streifen in Fig. 13 entspricht der Kurvenspitze über Probe 55. Was sich dann als schmale steile Kurvenspitzen zwischen den Nr. 58—65 ausprägt, sind schmale, sylvinreiche Schnüre in Wechsellagerung mit Kieserit-Halit-Lagen (Fig. 14—16). Die Hangendschichten ab Probe 66 enthalten so gut wie kein Kalium mehr, es sind die Halitbänkchen der Fig. 17—19.

Profil 21 entspricht dem im grundsätzlichen Aufbau. In Fig. 2, 3 der Tafel 2 erkennt man schwarz, nesterartig verteilt, das Reaktionsprodukt auf Sylvinkristallen und in dunkelgrauen Flächen das Produkt auf Langbeinit-Konkretionen. Fig. 4 überläuft die Unterkante des Flockensalzes; der Gegensatz des helleren unteren Bildteiles und des schwarzen oberen Bildteiles drückt sich in der steilen Unterkante des ersten Kurvenmaximum in Diagr. 4 aus. Fig. 5 und 6 sind Bilder aus dem Flockensalz-Lager mit höheren Sylvin-Anteilen; dem folgenden Abfall der Reaktionskurve bis in die halit-reichen Lagen 26—29 entspricht der lichtere Bestand an Reaktionsfeldern in Fig. 7—9. Der Übergang zur nächst höheren Reaktions-Spitze in Nr. 30, 31 und der folgende Abfall sind in Fig. 10 und 11 komplett dargestellt. Die Fig. 12—14 erfassen die unmittelbare Überlagerung des Flockensalz-Lagers, das Sylvin ist hier stärker diffus im Steinsalz verteilt, nicht so sehr auf einzelne scharf begrenzte Lagen konzentriert wie in den entsprechenden Schichten von Profil 22 (Taf. 1, Fig. 9, 10). Dem folgenden in Profil 22 lebhaft gegliederten Abschnitt (Taf. 1 Fig. 11—14) entspricht im Profil 21 ein kurzes fast ausschließlich aus Steinsalz bestehendes Stück (Taf. 2 Fig. 15, 16). Dagegen passen die hangenden Halitbänke beider Profile in der Ausbildung gut zusammen (Taf. 1 Fig. 17—19, Taf. 2 Fig. 17, 18).

Taf. 3 zeigt die Reaktion des Magnesium auf der permeablen ursprünglich reinweißen Titandioxyd-Lackhaut. Das Reaktionsprodukt zeichnet die Texturen der verdeckten Kernoberfläche nach, zwar nicht so kontrastreich wie auf Malachitgrün, die photometrische Messung über einen derart neutralen Lackfilm ist aber exakter. In Meßfläche 3 (Fig. 1 unten) wird ein Hartsalz-Streifen abgebildet, dessen Kieserit-Gehalt nach oben zunimmt, deutlich erkennt man die von der Reaktion ausgesparten Sylvin-Körner (Fig. 1 oben). Im Diagr. 5, hinter S. 34 entspricht dieses Bild dem ersten Berg in der Mg-Kurve bei Profil 21. Nach oben verliert sich der Kieserit-Gehalt (Fig. 2 und Diagr. 5, Punkt 5, 6), bleibt nur auf kleine Nester beschränkt, erscheint dann aber in den nächst höheren Proben wieder flockig verteilt, ganz entsprechend dem mikroskopischen Bild. Probe 12 (zweiter Magnesium-Gipfel in Diagr. 5) liegt bereits im Flockensalzlager und reagiert in besonders schöner Flockentextur (Fig. 4). Die folgenden Photos bis Fig. 12 geben ein fast lückenloses Profil durch das Flockensalz-Lager bis Probe 29: Fig. 6, 7 (= Probe 17—19) mit relativ niedrigen Mg-Gehalten, (das schmale kieserit-reiche Band Fig. 6 unten ist ohne Meßpunkt), dann ein steiler Anstieg in Probe 20 entsprechend Fig. 8. Die steinsalz-reiche Lage Nr. 23 (Fig. 10) wird oben durch einen Kieseritstreifen abgeschlossen. Probe 28—30 bilden nochmals flockige Texturen mit höherem Kieseritgehalt aus (Fig. 12, 13 unten), dann verarmt oberhalb eines schlierigen Kieserit-Bandes (Fig. 13 oben) der Magnesium-Gehalt. Die Reaktionsflächen bilden keine Flocken oder Schlieren oder Lagen ab, sondern einzelne rundliche Körner (Fig. 15—18). In den höchsten Proben (Fig. 19) erscheint auf der Lackhaut als Reaktion nur ein feines Linienwerk. Das mikroskopische Bild zeigt, das die Kieserit-Aggregate hier nur auf Korn-Grenzen und Zwickel der groben Steinsalzkristalle beschränkt sind.

Zusammenfassung

Zwei Profile aus dem Kaliföz Hessen (Grubenfeld Herfa-Neurode), ein längeres aus einer Muldenzone, ein kürzeres aus dem Bereich einer Sattelzone, Abstand 2,3 km,

werden photometrisch, fluorimetrisch und in ihrer Mikro-Nadelhärte untersucht und auf sechs Diagrammtafeln dargestellt, wobei die Meßwerte jeweils als Profilkurven links bzw. rechts neben den zugehörigen Profilsäulen aufgezeichnet sind. In den Meßwerten der natürlichen Remission wird das Schichtungsgefüge noch registriert, wenn es die Umwandlungsprozesse für das Auge schon unsichtbar gemacht haben (Diagr. 1, Seite 17). Die natürliche Remission wird damit zu einem guten Hilfsmittel in der Feinstratigraphie.

Aus der spektralen Charakteristik der natürlichen Remission lassen sich außerdem für bestimmte Profiltile Farbanomalien herauslesen (in Diagr. 2, Seite 22 Kurvenbündel 1—6 die stark nach rechts ausweichenden Kurvenstücke). Diese Lagerpartien scheinen sekundär Verfärbung erlitten zu haben, denn sie stehen in Zusammenhang mit anomalen Härten (Diagr. 2 horizontal schraffierte Kurvenfelder).

In Diagramm 3 wird die Mikro-Nadelhärte der Schichten nochmals genauer durch je vier Durchschnittswerte darstellt. Weitgehend unabhängig vom Mineralbestand zeichnen sich einige Lagen durch anomal hohe Härten aus, die möglicherweise als Ausfluß der Tektonik gedeutet werden können. In Diagr. 3 finden sich auch die Meßwerte der Fluoreszenz in ihrer spektralen Energieverteilung. Man erkennt folgende Beziehungen: Verfärbung, Trübungen, Fluoreszenzen und Härte-Anomalien sind im Profil der Sattelzone wesentlich stärker ausgebildet als in dem der Muldenzone, sie erreichen im Flockensalz-Lager (Mitte beider Profile) ihren höchsten Wert, in den liegenden Wurmzonen mittlere Beträge, im Hangendabschnitt verschwinden sie fast. Sie stellen sich damit wohl vorwiegend als Erscheinungen sekundärer Einflüsse dar.

Es wird mit einem Verfahren bekanntgemacht, beliebige chemische Elemente und Verbindungen einer Gesteinsprobe durch Färbung mit spezifischen Reagenzien auf einem Spezial-Lackfilm sichtbar zu machen und die Stärke der Reaktion photometrisch einzumessen. Die resultierenden Reaktions-Remissions-Kurven geben Aufschluß über die Verteilung der Bestandteile im Profil und feinstratigraphische Hinweise. Es wurden so analysiert: Kalium, Eisen (beide Diagr. 4, Seite 32), Magnesium u. Brom (beide Diagr. 5, hinter S. 34), Aromate, kupplungsfähige organische Bindungen, Aminverbindungen (Diagr. 6, hinter S. 36), oxydierende Bestandteile (Diagr. 3, Seite 26).

Die Auswertung der Kurven ergibt: Am meisten primäre Merkmale hat die LE ROSEN Aromat-Kurve behalten. Die Reaktion scheint mit der Verteilung bituminöser Substanz in den Profilen zusammenzuhängen. Auch die Kalium-Kurve spiegelt primäre Merkmale des Schichtgefüges noch deutlich wider.

Die meisten anderen Kurven folgen in ihrem Verlauf dem Schichtgefüge nur in den Hangendabschnitten, in der Wurmzone erscheinen die Primärverhältnisse mittelstark, im Flockensalz sehr stark sekundär beeinflusst, im Durchschnitt außerdem im Profil der Sattelzone wesentlich stärker als in der Muldenzone.

Die Kurven der hochoxydierten Bestandteile und der Aminverbindungen haben eine ganz andere Charakteristik, mit kontinuierlich von unten bis jeweils an die Tonmittel wachsenden Werten, die darüber schlagartig auf Minima abbrechen. Dieses Verhalten könnte auf die Spur relativ junger aus dem Liegenden eingedrungener Lösungen hinweisen. Hierzu bleiben aber die Untersuchungen an weiteren Profilen abzuwarten.

Fluoreszenz-Erscheinungen, Verfärbungen und sekundäre Trübungen stehen in deutlicher Abhängigkeit von Härte-Anomalien und hohen Kalium-Gehalten. Auf ähnliche experimentell belegte Beziehungen der sog. Radio- und Tribo-Lumineszenz (PRZIBRAM) wird hingewiesen.

Manches der in den beiden Profilen beobachteten Merkmale erinnert an die von O. AHLBORN und W. HOPPE aufgezeigten Bilder.

Schriftenverzeichnis

- AHLBORN, O.: Die Flöze Thüringen und Hessen der Werra-Serie und ihre wechselseitigen Beziehungen. — Z. deutsch. geol. Ges., **105**, Hannover 1955.
- ANS, J. DE & R. KÜHN: Über den Bromgehalt von Salzgesteinen der Kalilagerstätten. — Kali, **34**, **38**, Halle 1940, 1944.
- ANS, J. DE: Über die Bildung und Umbildung der Kalisalz-Lagerstätten. — Naturwiss., **34**, Berlin 1947.
- BAAR, A.: Entstehung und Gesetzmäßigkeiten der Fazieswechsel im älteren Kalilager am westlichen Südharz unter besonderer Berücksichtigung des Kaliwerkes Bismarckshall. — Kali, **38**, Halle 1944.
- Entstehung und Gesetzmäßigkeiten der Fazieswechsel im Kalilager am Südharz (II). — Bergakademie, **4**, Freiberg 1952.
- Untersuchungen des Bromgehaltes im Zechsteinsalz. — Bergbautechnik, **4**, Berlin 1954.
- BECK, K.: Petrographisch-Geologische Untersuchung des Salzgebirges im Werra-Fulda-Gebiet der deutschen Kalisalz-Lagerstätten. — Z. prakt. Geol., **20**, Berlin 1912.
- BESSERT, F.: Geologisch-petrographische Untersuchungen der Kalilager des Werra-gebietes. — Arch. Lagerstättenforsch., **57**, 1933.
- Geologisch-petrographische Untersuchungen der Kalilager des Werra-Gebietes unter besonderer Berücksichtigung der Vertaubungserscheinungen. — Kali, **29**, 1935.
- BORCHERT, H.: Die Salz-Lagerstätten des deutschen Zechsteins. — Arch. Lagerstättenforsch., **67**, Berlin 1940.
- Die Vertaubungen der Salz-Lagerstätten und ihre Ursachen. Kali, **27**, **28**, **29**, **35**, Halle 1933—1935, 1941.
- Grundzüge der Entstehung ozeaner Salz-Lagerstätten. — Freiburger Forsch.-H., A **123**, Symposium 1958.
- Ozeane Salz-Lagerstätten. — Berlin 1959.
- DANCKWORTH, P. W. & J. EISENBRAND: Lumineszenz-Analyse im filtrierte ultravioletten Licht. — Leipzig 1956.
- DIETZ, C.: Die Salz-Lagerstätte des Werra-Kaligebietes. — Arch. Lagerstättenforsch., **40**, Berlin 1928.
- DREXLER, O.: Die Farbzentren-Ausbeute in Steinsalz für β -Strahlen mittlerer Geschwindigkeit. — Diss. Wien 1952.
- DREYER, W.: Über das Festigkeitsverhalten sehr verschiedenartiger Gesteine. — Die Bergbauwiss., **2**, 1955.
- ELSCHNER, C.: Beiträge zur Kenntnis von natürlichen und künstlichen Seewasserlagunen. — Geol. Rdsch., **14**, 1923.
- EYSANK, E.: Zur Verfärbung der Fluorite und des Steinsalzes. — Wien. Ber., IIa, **145**, 1936.
- FEIGL, F.: Tüpfelanalyse, I. anorganischer Teil, II. organischer Teil, Frankfurt (M.) 1960.
- FERLING, W.: Über einige neue Untersuchungsmethoden an Salzgesteinen und ihre Anwendung im Bergbau unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse auf dem Kaliwerk Wilhelmshall-Ölsburg. — Kali, **24**, Halle 1930.
- FULDA, E.: Temperatur und Übersättigung bei der Bildung von Salzhängen. — Z. deutsch. geol. Ges., **77**, 1925.

- HERRMANN, A. G.:** Die Bedeutung der Spurenelementanalyse für salzlagerstättenkundliche Untersuchungen. — Freiberger Forsch.-H., A. 123, Symposium 1958.
- HOPPE, W.:** Die Bedeutung der geologischen Vorgänge bei der Metamorphose der Werra-Kalisalzlagerstätte. — Freiberger Forsch.-H., A 123, Symposium 1958.
- Die Kali- und Steinsalzlagerstätten des Zechsteins in der Deutschen Demokratischen Republik. Teil 1, Das Werra-Gebiet. — Freiberger Forsch.-H., C. 97/I, 1960.
- KOKORSCH, R.:** Zur Kenntnis von Genesis, Metamorphose und Faziesverhältnissen des Stassfurtlagers im Grubenfeld Hildesia-Mathildenhall, Diekholzen bei Hildesheim. — Beih. Geol. Jb., 41, Hannover 1960.
- KUBELLA, P. & F. MUNK-AUSSIG:** Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. — Z. techn. Physik, 12, 1931.
- KÜHN, R.:** Über den Bromgehalt von Salzgesteinen, insbesondere die quantitative Ableitung des Bromgehaltes nicht primärer Hartsalze oder Sylvinit aus Carnallit. — Kali und Steinsalz, 9, Essen 1955.
- KUSNETZOW, W. D. & W. A. SEMENTZOW:** Mechanische Eigenschaften von Steinsalzkristallen. — Z. Kristallographie, 78, 1931.
- LOTZE, F.:** Steinsalz und Kalisalze I. — Berlin 1957.
- MAHNKE, D.:** Temperaturabhängigkeit der Dauerzugfestigkeit und Zerreißfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle. — Z. Physik, 90 (3, 4), 1934.
- NEUGEBAUER, H. E. J.:** Das Analogon des Beer'schen Gesetzes für Auflichtfarben. — Z. techn. Physik, 18, 1937.
- PRZIBRAM, K.:** Über die Phosphoreszenz durch Becquerel-Strahlen verfärbter Mineralien. — Wien. Ber., IIa, 130, 1921.
- Zur Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerelstrahlen. — Phys. Z., 25, 1924.
- Die Verfärbung des gepreßten Steinsalzes. — Wiener Anz., Wien. Ber., IIa, 136, 1927 a.
- Weitere Versuche über die Verfärbung gepreßter Salze. — Wien. Ber., IIa, 136, 1927 b.
- Verfärbung und Lumineszenz. — Wien 1953.
- RICHTER-BERNBURG, G.:** Über saline Sedimentation. — Z. deutsch. geol. Ges., 105, 1955.
- RINNE, F. & W. HOFMANN:** Untersuchungen über die Plastizität von Steinsalz unter Anwendung der Kegel und Schneidendruck-Methode. — Z. Kristallographie, 83, 1932.
- ROSZA, M.:** Über posthume Umwandlungen der Kali- und Magnesiumsalze in den Salzablagerungen der Werragegend. — Z. anorg. u. allgem. Chemie, 88, 1914.
- ROTH, H.:** Ausbildungen und Lagerungsformen des Kaliflözes „Hessen“ im Fuldagebiet. — Z. deutsch. geol. Ges., 105, Hannover 1955.
- Befahrung des Kalisalzbergwerkes „Wintershall“ der Gewerkschaft Wintershall in Heringen/Werra. — Fortschritte Mineral., 35, 1957.
- RUFF, O.:** Über die färbende Substanz im roten Carnallit. — Kali, 1, Halle 1957.
- SCHMIDT, WALTER:** Festigkeit und Verfestigung im Steinsalz. — Z. angew. Mineral., 1, 1939.
- SEIDL, E.:** Die geologischen Gesetzmäßigkeiten, welche im hessisch-thüringischen (Werra-Fulda-)Gebiet für den Zechstein Kali-Bergbau maßgebend sein müssen. — Kali, 17, Halle 1923.
- SMEKAL, A.:** Über die Verfärbung gebogener Steinsalzkristalle durch Radiumstrahlen. — Wien. Anz., 1927 a.
- Weitere Untersuchungen an verformten Steinsalzkristallen. — Wien. Anz., 1927 b.
- SNELL, F. D. & C. T. SNELL:** Colorimetric Methods of Analysis. — vol. I—IV, 3. Aufl., New York 1958.
- SPACKELER & SIEBEN:** Zusammenstellung und Auswertung zahlenmäßiger Angaben über die physikalischen Eigenschaften der Salzgesteine. — Kali, 38, Halle 1944.
- STAMATIU, J.:** Beiträge zur Klärung einiger Abbauprobleme bei rumänischen Salzgruben. — Habilitationsschrift Freiberg/Sa. 1936.
- STORCK, U.:** Die Entstehung der Vertaubungen und des Hartsalzes im Flöz Stassfurt im Zusammenhang mit regelmäßigen Begleiterscheinungen auf dem Kaliwerk Königshall Hindenburg. — Kali und Steinsalz, 6, Essen 1954.

- TRINKS, J.: Die Tribolumineszenz des mit Radium bestrahlten Steinsalzes. — Wien. Ber. IIa, 147, 1938.
- WELCHER, F. J.: Organic Analytical Reagents. — vol. I—IV, 2. Aufl. New York 1948.
- WIENNIGER, L.: Über die Bestrahlung natürlich gefärbter Steinsalzkristalle mit α -Teilchen von RaF. — Wien. Anz., 1950.

Manuskript eingegangen am 12. 12. 1961

Anschrift des Autors:

Dr. HANS D. PFLUG,
Geologisch-Paläontologisches Institut der Universität Gießen,
Landgraf-Philipp-Platz 4-6

Für die Redaktion verantwortlich:

Privatdozent Dipl.-Geologe Dr. FRITZ KUTSCHER, Oberregierungsgeologe beim
Hessischen Landesamt für Bodenforschung,
Wiesbaden, Leberberg 9-11

Tafel 1

Tafel 1

Verkürztes Profil der Kernbohrung 22 im Kaliflöz Hessen. Kaliumhaltige Mineralien nach Dipikrylamin-Reaktion dunkel auf hellerer Grundierung aus Malachitgrün. Mittelpunkte der Meßstellen sind durch Bohrungen gekennzeichnet.

Maßstab in Zentimetern (siehe S. 45 u. Diagr. 4, S. 32).

Fig. 1.	Profilmeßstellen	1
Fig. 2.	„	2
Fig. 3.	„	3
Fig. 4.	„	6, 7
Fig. 5.	„	12, 13
Fig. 6.	„	20, 21
Fig. 7.	„	38, 39
Fig. 8.	„	40, 41
Fig. 9.	„	45
Fig. 10.	„	47
Fig. 11.	„	50
Fig. 12.	„	51, 52
Fig. 13.	„	54, 55
Fig. 14.	„	57, 58
Fig. 15.	„	59, 60
Fig. 16.	„	61, 62
Fig. 17.	„	66, 67
Fig. 18.	„	69
Fig. 19.	„	79



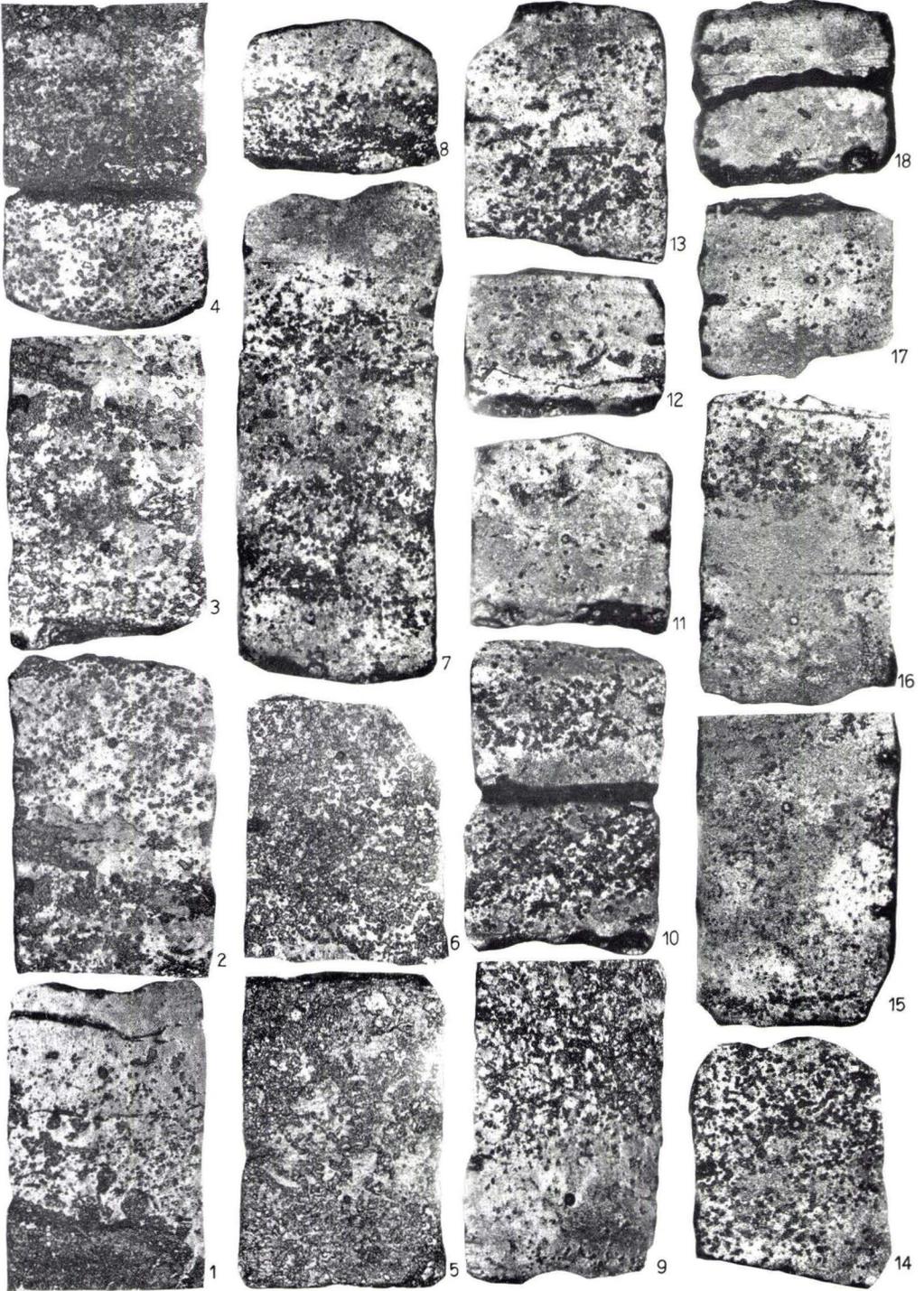
Tafel 2

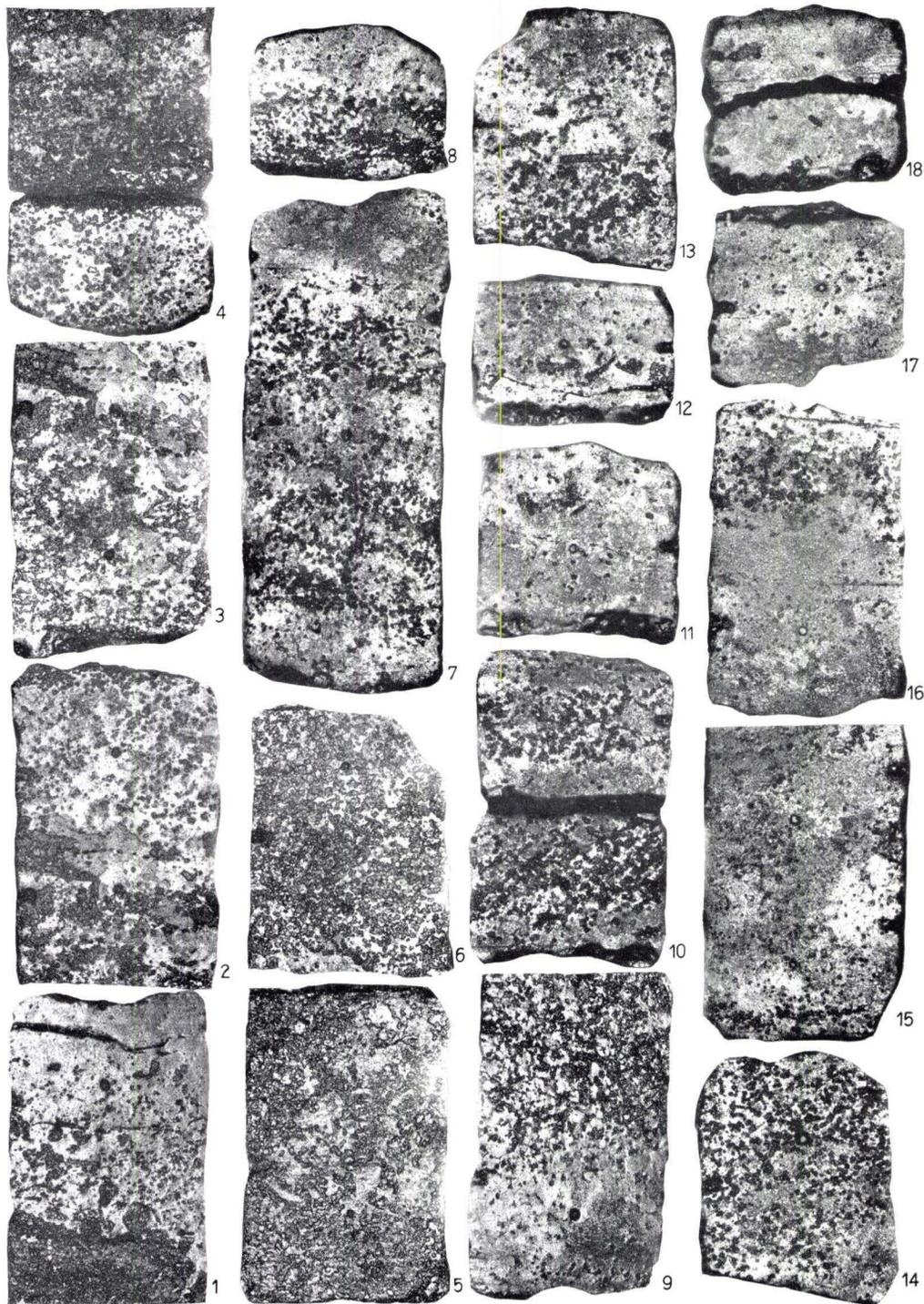
Tafel 2

Verkürztes Profil der Kernbohrung 21 im Kaliföz Hessen. Kaliumhaltige Mineralien nach Reaktion mit Dipikrylamin dunkel auf hellerem Untergrund von Malachitgrün. Mittelpunkte der Meßstellen sind durch Bohrungen gekennzeichnet.

Maßstab wie in Tafel 1, 3 (siehe S. 46 u. Diagr. 4, S. 32).

Fig. 1	Profilmeßstellen	1, 2
Fig. 2	”	5, 6
Fig. 3	”	7, 8
Fig. 4	”	10, 11
Fig. 5	”	13, 14
Fig. 6	”	15, 16
Fig. 7	”	24, 25, 26
Fig. 8	”	27
Fig. 9	”	28, 29
Fig. 10	”	30, 31
Fig. 11	”	33
Fig. 12	”	34
Fig. 13	”	35
Fig. 14	”	36
Fig. 15	”	40, 41
Fig. 16	”	42, 43
Fig. 17	”	46
Fig. 18	”	48





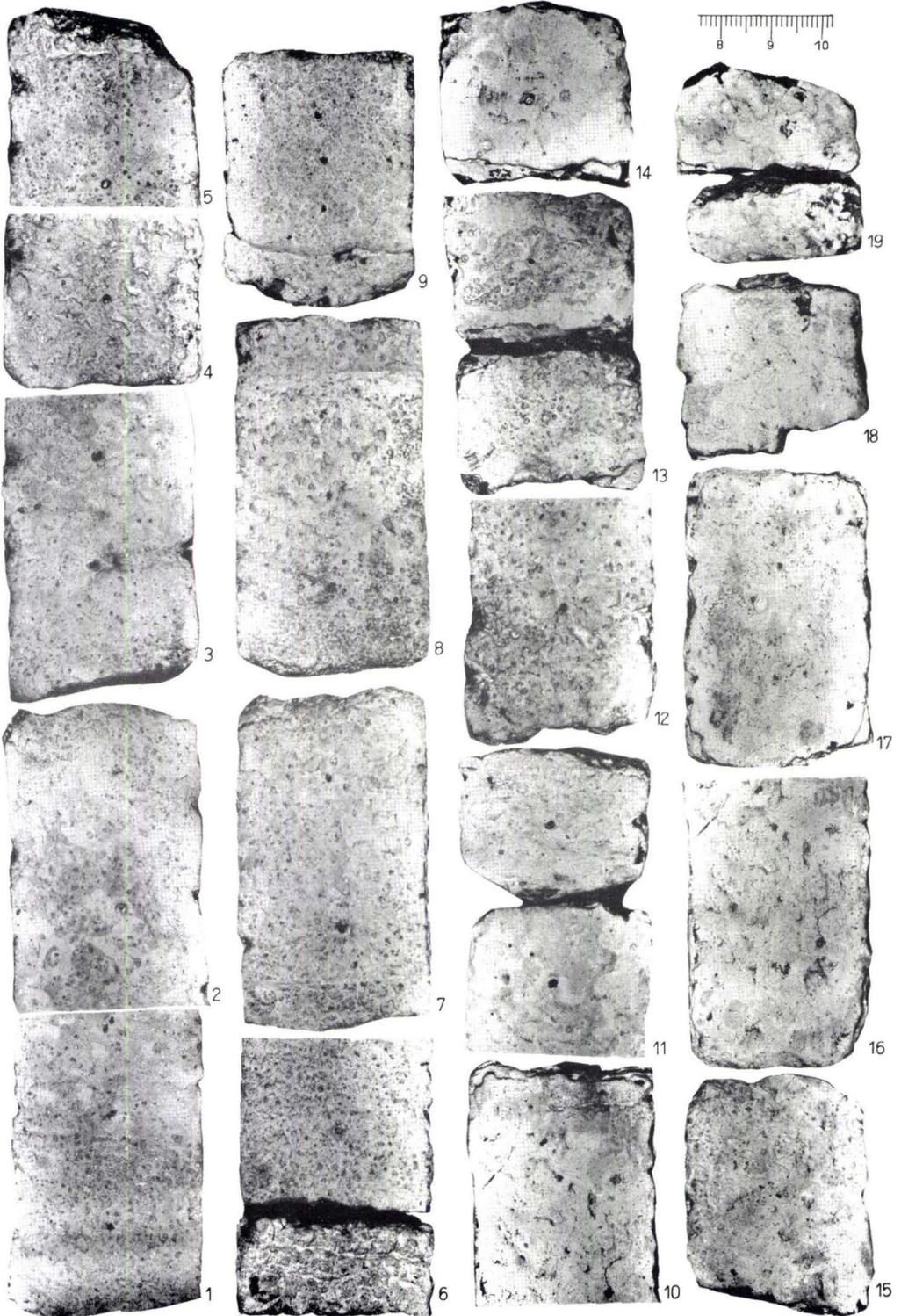
Tafel 3

Tafel 3

Verkürztes Profil der Kernbohrung 21 im Kaliföz Hessen. Reaktion mit Diphenylcarbazid auf einer Titandioxyd-Lackhaut. Die Texturen der Mg-haltigen Minerale pausen sich durch.

Maßstab in Zentimetern (siehe S. 46 u. Diagr. 5 hinter S. 34).

Fig. 1	Profilmeßstellen	3, 4
Fig. 2	''	5, 6
Fig. 3	''	7, 8
Fig. 4	''	12
Fig. 5	''	15, 16
Fig. 6	''	17
Fig. 7	''	18, 19
Fig. 8	''	20, 21
Fig. 9	''	22
Fig. 10	''	23
Fig. 11	''	25, 26
Fig. 12	''	28, 29
Fig. 13	''	30, 31
Fig. 14	''	32
Fig. 15	''	36
Fig. 16	''	40, 41
Fig. 17	''	42, 43
Fig. 18	''	46
Fig. 19	''	48



Tafel 4

Tafel 4

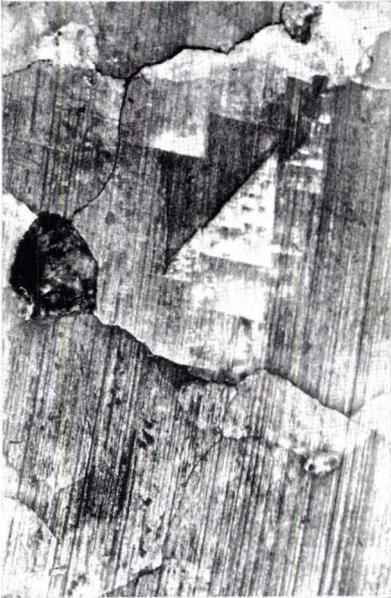
- Fig. 1.** Unterkante des Flockensalz-Lagers in Profil 22.
- Fig. 2.** Unterkante des Flockensalz-Lagers in Profil 21 Ton und Mineralstaub stark verknetet (tektonisch mobilisierte Lage).
- Fig. 3.** Schicht an der Oberkante des Flockensalz-Lagers von anomal hoher KNOOP-Härte, die sich auch durch große Schleifhärte und hohe Reflexion auszeichnet (Profil 21).
- Fig. 4.** Schicht unmittelbar oberhalb der von Fig. 3. Normale KNOOP-Härte. Vorwiegend Steinsalz (dunkel) mit Kieserit (hell).



1



2



3



4

5 mm

AUS DEN VERÖFFENTLICHUNGEN
DES HESSISCHEN LANDESAMTES FÜR BODENFORSCHUNG
seit 1950

HESSISCHES LAGERSTÄTTENARCHIV

- Heft 1: STECKHAN, W.: Der Braunkohlenbergbau in Nordhessen. Eine Abhandlung über geschichtliche, geologische, bergtechnische und wirtschaftliche Fragen des nordhessischen Braunkohlenbergbaues sowie Darstellung der einzelnen Vorkommen und Bergbaugebiete unter besonderer Berücksichtigung der geologischen Zusammenhänge. 1952. 212 S., 45 Abb. 25,— DM
- Heft 2: DENCKEWITZ, R.: Verbandsverhältnisse und Gefügeanalyse von Erz und Nebengestein des Eisenerzvorkommens Lindenberg am Südwestrand der Lahnmulde. 1952. 87 S., 12 Abb., 10 Taf. 12,50 DM
- Heft 3: MESSER, E.: Kupferschiefer, Sanderz und Kobaltrücken im Richelsdorfer Gebirge. 1955. 130 S., 39 Abb., 19 Tab., 29 Taf. 18,— DM
- Heft 4: BROSIUS, M.: Die Tertiärmulde von Glimmerode. 1959. 48 S., 7 Abb., 3 Tab., 10 Anl. 8,— DM

ÜBERSICHTSKARTEN

- Geologische Übersichtskarte von Hessen 1:300000. Von F. RÖSING. 1961. 8,— DM
- Geologische Übersichtskarte von Hessen 1:1000000. 1952. 1,— DM
- Bodenkundliche Übersichtskarte von Hessen 1:300000. Von E. SCHÖNHALS. 1951.
Mit Erläuterungen (= Abh. hess. L.-Amt Bodenforsch., 2, 1954) 15,— DM
- Dazu kann die gleiche Karte mit vereinfachter Topographie bezogen werden 2,50 DM